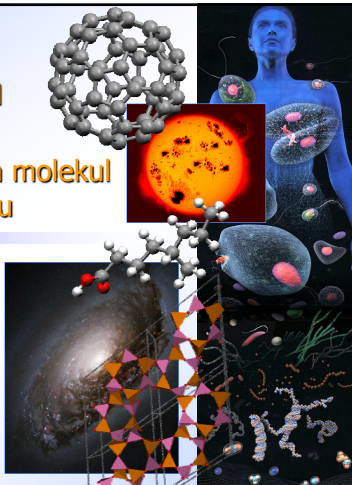


Vesmír jako kolébka života

aneb chemie hvězd a molekul v kosmickém prostoru

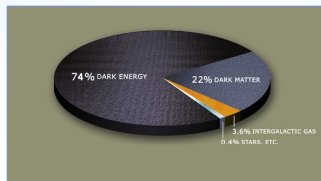
Vladimír Kopecký Jr.

Fyzikální ústav
Matematicko-fyzikální fakulty
Univerzity Karlovy
<http://biomolecules.mff.cuni.cz>
kopecky@karlov.mff.cuni.cz



Historie mezihvězdné chemie Proč astrochemie?

- Průměrná hustota mezihvězdného prostoru v Galaxii je 1 H na cm^3 (ve srovnání se vzduchem $2,7 \times 10^{19} \text{ molekul v cm}^3$)
- Ve velkých molekulárních mračnecích s dobou života $10^6 - 10^8$ let při teplotě 10 K se v průměru 50 ly nachází hmota o hustotě 10^6 cm^{-3}
- Při tvorbě hvězd stoupá hustota až na 10^{12} cm^{-3}



- necelá polovina z 3,6 % mezihvězdného plynu je tvořena molekulami
- Je známo ca. 4113 astrochemických reakcí v plynné fázi mezi 396 složkami

■ H. J. Fraser et al., Astronom. & Geophys. 43 (2002) 2.10-2.18.

Atomy v kosmu Původ všech prvků

H B																	He Ne	
Li C	Be C																	
Na L	Mg L																	Ar S
K L	Ca L	Sc	Ti L	V L	Cr L	Mn L	Fe L	Co L	Ni L	Cu L	Zn L	Ga L	Ge L	As L	Se L	Br L	Kr L	
Rb L	Sr L	Y	Zr L	Nb L	Mo L	Tc L	Ru L	Rh L	Pd L	Ag L	Cd L	In L	Sn L	Sb L	Te L	I L	Xe L	
Cs L	Ba L	La L	Hf L	Ta L	W L	Re L	Os L	Ir L	Pt L	Au L	Hg L	Tl L	Pb L	Bi L	Po L	At L	Rn L	
Fr L	Ra L		\$	\$	\$	\$	\$	\$	\$	\$	\$	\$	\$	\$	\$	\$	\$	

Big Bang Large stars Supernovae
Cosmic rays Small stars Man-made

Atomy v kosmu

Hvězdné populace

■ Hvězdy III. populace

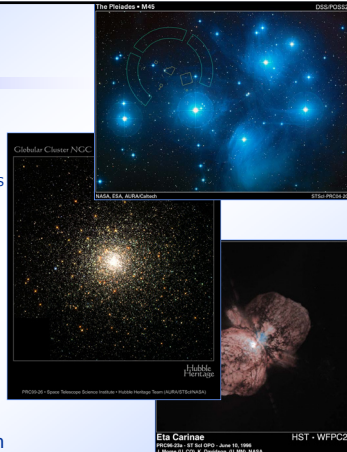
- První populace hvězd vzniklých po „době temna“
- Masivní hvězdy 100–300 $M_{\odot}$ složeny převážně z H a He

■ Hvězdy II. populace

- Staré hvězdy, dnes v kulových hvězdokupách (39 % hvězd v Galaxii)
- Obsah kovových prvků $1/10$ – $1/1000$ obsahu ve Slunci

■ Hvězdy I. Populace

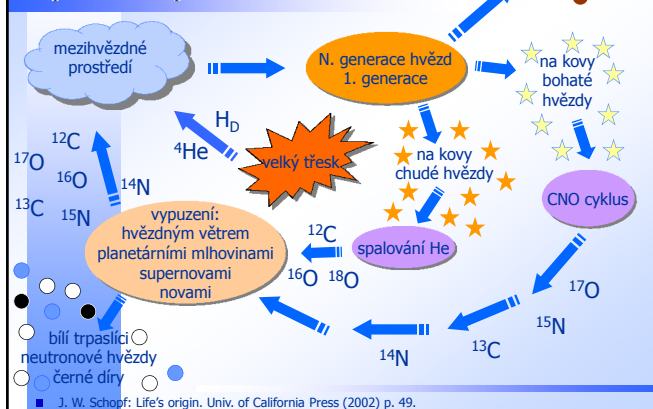
- Mladá populace hvězd, do níž patří i Slunce, vzniklá v otevřených hvězdokupách



■ P. Ulmchneider: Intelligent Life in the Universe. Springer (2003) pp. 3–17.

Atomy v kosmu

Cyklus hmoty ve vesmíru



Molekuly v kosmu

Poměry v mezihvězdném prostředí

■ Difuzní mezihvězdný prostor

- Hustota 1 – 10^2 atomů/ cm^3 , teplota špatně definovatelná ~ 100 K (především v čelech rázových vln)

■ Obří molekulární mračna

- Oblasti vzniku hvězd s dobou existence 10^6 – 10^8 let
- Např. molekulární mračno Orionu – vzdálené 1500 ly, průměr 50 ly
- Hustota 10^6 atomů/ cm^3 , teplota ca. 10 K
- Diverzifikované složení od atomů, přes molekuly (i velmi složité) až po prachová zrnka

■ Okolí hvězd

- Vysoký tok záření, především UV, převažuje fotolýza či fotoionizace
- Výtrysky hmoty umožňují složitější chemické reakce na prachu

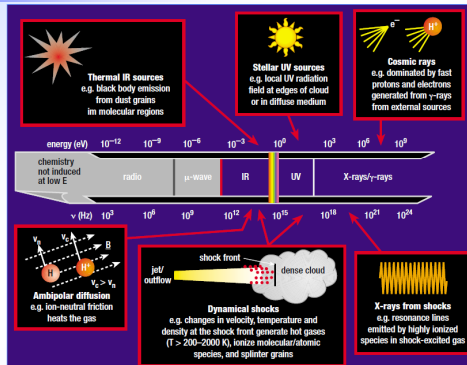
■ Zářením bohaté oblasti

- Dominuje fotolýza nebo ionizace

Mezihvězdná mračna

Zdroje energie cyklu molekul

- Chemické reakce neprobíhají samovolně – potřebují zdroj energie
- Ionizace zářením $\sim 3 \times 10^5$ let
- Kolize prachových částic $\sim 3 \times 10^5$ let
- Gravitační kolaps $\sim 10^6$

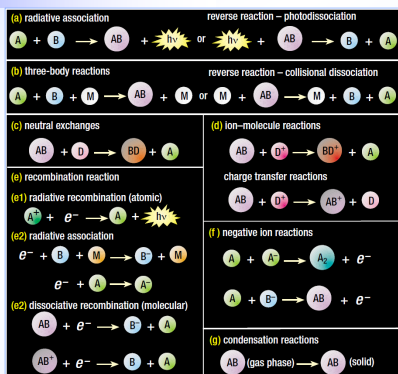


H. J. Fraser et al., Astronom. & Geophys. 43 (2002) 2.10–2.18.

Mezihvězdná mračna

Typy astrochemických reakcí

- Jednoduché reakce se skládají do nesmírně složitých sítí a zpětnovazebních cyklů, kterým bohužel stále nerozumíme
- Existují laboratorní modely mezihvězdného prostředí



H. J. Fraser et al., Astronom. & Geophys. 43 (2002) 2.10–2.18.

Mezihvězdná mračna

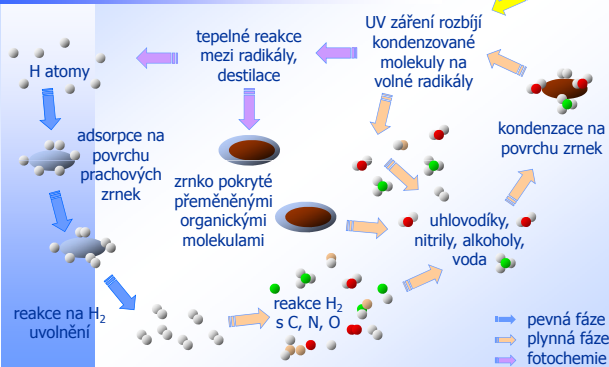
Složení mezihvězdných molekul v plynné fázi

C, H, O, N *	C, H, N	C, H, O	C, H	C, N	C, O
HNCO	HCN	HCO	CH	CN	CO
H ₂ NCHO	HCNH	HCO ⁺	CH ₂	C ₃ N	CO ₂
NH ₂ CH ₂ COOH	H ₂ CN	HOCO ⁺	CH ₄	C ₅ N	C ₃ O
	... (Σ=27)	H ₂ CO	...	(Σ=18)	
	HC ₃ N	H ₂ COH ⁺	C ₃ H		
	HNCCC	H ₂ COH	C ₃ H ₂		
	HC ₃ NH ⁺	HCOOH	CH ₃ C ₂ H		
	H ₂ CCHCN	H ₂ CCO	C ₄ H		
	H ₃ CCH ₂ CN	H ₃ CCHO	C ₄ H ₂		
	HC ₅ N	H ₃ CCH ₂ OH	C ₅ H		
	H ₃ CC ₃ N	H ₃ COCH ₃	CH ₃ C ₄ H		
	HC ₇ N	HC ₃ HO	C ₆ H		
	H ₃ CC ₄ CN	H ₃ CCOCH ₃	C ₇ H		
	HC ₉ N	HCOOCH ₃	C ₈ H		
	HC ₁₁ N	H ₃ CCOOH	PAH		

* S vynecháním řady molekul (obsahujících P, S etc.)

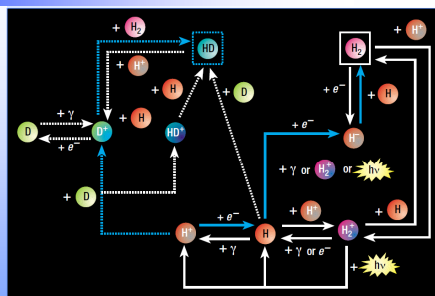
J. W. Schopf: Life's origin. Univ. of California Press (2002) p. 53. H. J. Fraser et al., A & G 43 (2002) 2.10

Mezihvězdná mračna Cesty složitých molekul



W. Schopf, Life's origin. Univ. of California Press (2002) p. 53.

Mezihvězdná mračna Cyklus H₂ a HD v ranném vesmíru

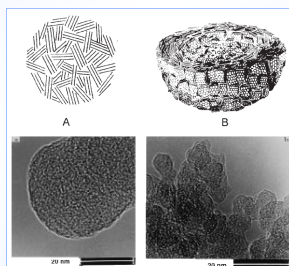


- Jeden z mála dobře prostudovaných molekulárních cyklů (bez prachových částic) který ochladil ranný vesmír
- Zhruba 2 atomy H z 10⁶ jsou přeměněny na H₂

H. J. Fraser et al., Astronom. & Geophys. 43 (2002) 2.10–2.18.

Uhlík ve vesmíru Různé podoby uhlíku

- Grafit** – drobné saze, různé struktury, z atmosfér hvězd
- Diamant** – v množství ca. 10⁻¹⁰ tvoří prachové obálky hvězd, nachází se též v meteoritech
- Fullereny a nanotrubičky** – vznikají v chladných atmosférách hvězd
- Uhlovodíkové řetězce**
- Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH)**

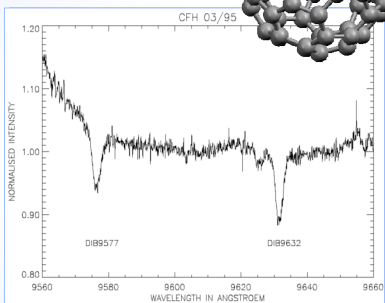


T. Henning et al., Science 282 (1998) 2204–2210. O. Guillois et al., Astrophys. J. 521 (1999) L133–L136

Uhlík ve vesmíru

Fullereny – největší z největších

- Vznikají především v **chladných atmosférách rudých veleobrů**
- **0,3–0,9 %** mezihvězdného uhlíku je ve formě fullerenu
- Jsou velice **stabilní v mezihvězdném prostoru** (destabilizovány jsou pouze mezihvězdným H_2)
- Jejich role při vzniku biomolekul ve vesmíru je sporná (jsou inertní)

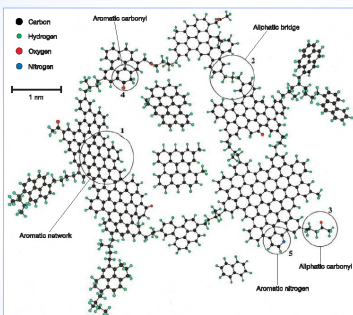


■ B. H. Foing & P. Ehrenfreund, Nature 369 (1994) 296–1994. Astron. Astrophys. 319 (1997) L59–L62.

Uhlík ve vesmíru

Polycyklické aromatické uhlovodíky

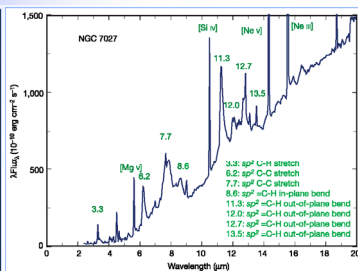
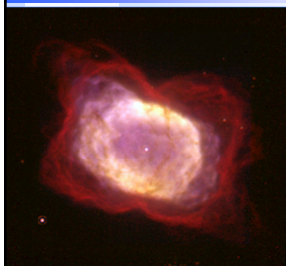
- **Nejčastější organické molekuly ve vesmíru**
- **20 %** mezihvězdného uhlíku je uloženo v PAH
- V meteoritech (uhlíkaté chondrity) i v meziplanetárním prachu a kometách
- Na Zemi jako výsledek nedokonalého spalování
- Mohou hrát roli **prekurzorů při syntéze složitějších biomolekul ve vesmíru**



■ P. Ehrenfreund, Science 283 (1999) 1123–1124.

Uhlík ve vesmíru

PAH v kosmickém prostoru



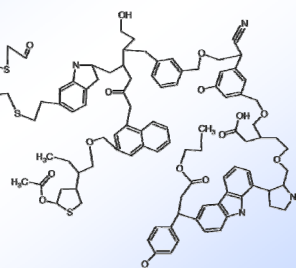
Valenční a deformační vibrace v IČ spektru planetární mlhoviny NGC 7027 (obrázek vlevo pomocí HST ve viditelné oblasti spektra) zachycené pomocí družice ISO. Spektru dominuje široký pás od částic prachu $\sim 30 \mu m$ a atomové emisní čáry těžkých prvků.

■ S. Kwok, Nature 430 (2002) 985–991.

Uhlík ve vesmíru

Aromaticko-alifatické nanočástice

- Charakterizovány vysoce neuspořádanou strukturou malých podjednotek **aromatických kruhů spojených různými druhy alifatických řetězců**
- Přítomny „nečistoty“ O, C, N a S atomů
- Nanočástice obsahují mnohanásobné množství podobných struktur



Navržená hypotetická struktura aromaticko-alifatických forem molekul zodpovědných za pozorované pásy v infračerveném spektru.

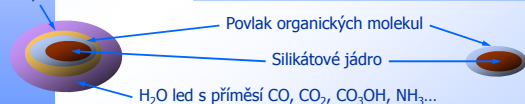
■ S. Kwok & Y. Zhang, Nature 479 (2011) 80–83.

Chemie ve vesmíru

Typy reakcí v pevné fázi

- 1 % hmoty mezihvězdných mračen je ve formě prachu
- Ve vrstvách jsou usazeny uhlíkaté nanočástice

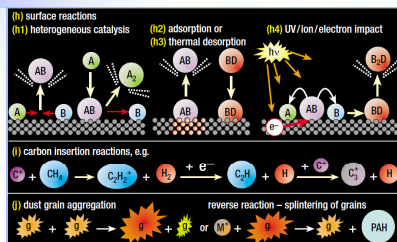
Nedávno deponovaný organický materiál



H₂O led s příměsí CO, CO₂, CO₃OH, NH₃...

Prachová částice z molekulárního mračen (desítky μm) ... z difúzní mlhoviny

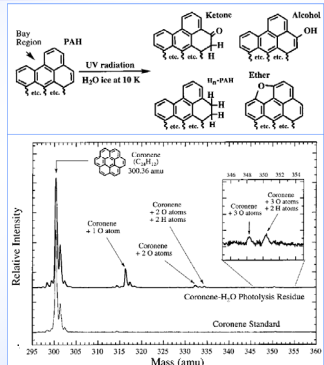
■ H. J. Fraser et al., Astronom. & Geophys. 43 (2002) 2.10–2.18.



Chemie ve vesmíru

PAH jako prekurzory složitějších látek

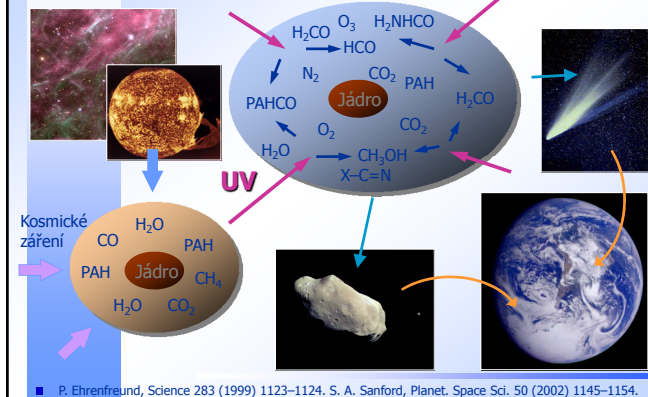
- Expozice UV zářením vede u PAH ve vodním ledu (za nízkých teplot ca. 10 K) ke vzniku složitějších molekul
- Takto vznikají alkoholy, ketony a ethery
- Obrázek ukazuje předpokládanou reakci a její produkty detekované pomocí hmotnostní spektroskopie



■ M. P. Bernstein et al., Science 283 (1999) 1135–1138.

Chemie ve vesmíru

Cesty složitých molekul z vesmíru až na Zemi

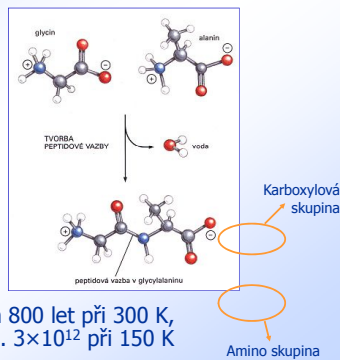


■ P. Ehrenfreund, Science 283 (1999) 1123–1124. S. A. Sanford, Planet. Space Sci. 50 (2002) 1145–1154.

Biomolekuly ve vesmíru

Co jsou aminokyseliny zač?

- Život na Zemi používá **22 aminokyselin** (No. 21=selenocystein u většiny eukaryotů, No. 22=pyrrolysine u Archae)
- **Výhradně ve formě L** u aminokyselin a převážně ve formě D u cukrů (výjimky ovšem existují...)
- V principu lze používat libovolnou aminokyselinu ve formě L či D



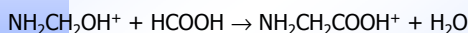
- **Racemizují** v poločasech 800 let při 300 K, až 5×10^4 let v suchu, příp. 3×10^{12} při 150 K

■ D. Voet, J. G. Voetová: Biochemie. Victoria Publishing, Praha, 1995.

Biomolekuly ve vesmíru

Aminokyseliny v kosmu

- Výskyt aminokyselin v molekulárních mračcích je 10^{-10} v poměru ku H₂, tj. jsou **opravdu vzácné**
- Jejich existence je silně ohrožena UV zářením
- Mohou vznikat v **horké plynné fázi** sloučením aminomethanolu a kys. mravenčí:



- Reakce vedoucí ke vzniku aminokyselin může probíhat též v **pevné fázi** působení UV záření
- Standardně probíhá syntetická reakce aminokyselin v **kapalné fázi**, tzv. **Stackerovou reakcí**, což je při vzniku planetárních soustav též možné

■ G. Horneck, C. Baumstark-Khan (Eds.): Astrobiology. Springer (2002) pp. 7–23.

Biomolekuly ve vesmíru

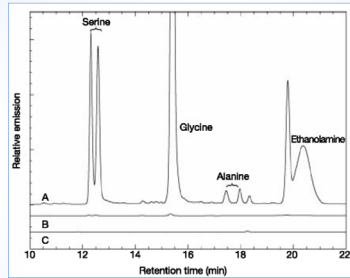
Aminokyseliny v molekulárních mražkách

- V laboratoři lze napodobit **vznik aminokyselin UV ozářením** směsi amorfního **vodního ledu** (tenký ledový film při 15 K) s **příměsí NH_3** (0,5–5 %), **CH_3OH** (5–10 %) a **HCN** (0,5–5 %)

- Další potřebné molekuly (např. CO , CO_2) vznikají rozkladnými procesy působením UV záření

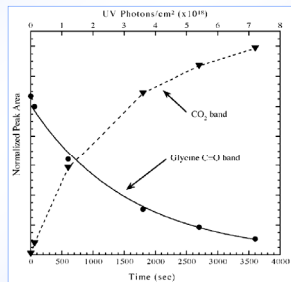
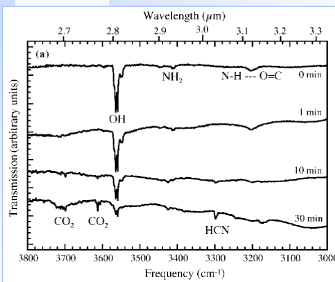
- Obrázek ukazuje výsledky HPLC a) po ozáření směsi UV zářením, b) bez ozáření, c) kontrolní profil

■ M. P. Bernstein et al., Nature 416 (2002) 401–403. G. M. Muñoz Caro et al., Nature 416 (2002) 403–406.



Biomolekuly ve vesmíru

Fotostabilita aminokyselin...

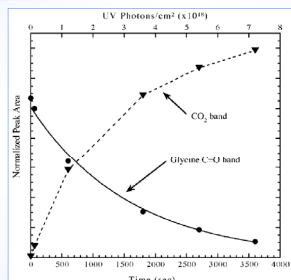
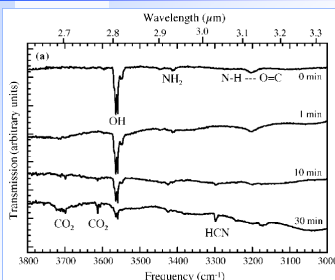


- Rozpad glycinu pozorovaný v IČ spektru vlivem UV záření**
- Glycin byl držen v Ar matrici při teplotě 12 K, po 1 h se vzorek kompletně rozpadl. Poločas rozpadu se prodlouží je-li glycin chráněn H_2O

■ P. Ehrenfreund et al., Astrophys. J. 550 (2002) L95–L99.

Biomolekuly ve vesmíru

Fotostabilita aminokyselin

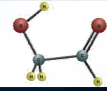


- Poločasy rozpadu aminokyselin v řídkých molekulárních mražkách se odhadují na 80–475 let...**
- v hustých prachoplynných mražkách až na 8×10^6 až 47×10^6 let**

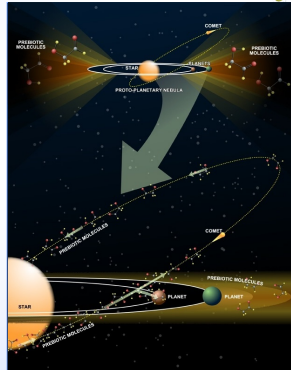
■ P. Ehrenfreund et al., Astrophys. J. 550 (2002) L95–L99.

Biomolekuly ve vesmíru

Cukry ve vesmíru?



- **Glykolaldehyd** – nejjednodušší „cukr“ diosa (má hydroxylovou i aldehydovou skupinu)
- Výskyt jen v nejhustších prachových mračcích v centru Galaxie
- Detekován i v oblastech **bezprostředního vzniku hvězd** (v 10^5 let mladých horkých oblastech > 300 K do 10^4 AU kolem protohvězd, hustota 10^8 cm^{-3})
- Zaznamenán **na kometě C/2014 Q2 (Lovejoy)**; 0,02 % k H_2O



■ J. Hollis et al., *Astrophys. J.* 540 (2000) L107–L110. M. Beltran et al., *Astrophys. J.* 690 (2009) L93–L96.

Biomolekuly ve vesmíru

Organické látky v meteoritech...

	v meteoritech	v živých soustavách
aminokyseliny	+ ^{a,b}	proteiny
mastné kyseliny	+ ^c	membrány
glycerol	+	membrány
anorganické fosfáty	+	membrány a NK
puriny	+	nukleové kyseliny (NK)
pyrimidiny	+	nukleové kyseliny
ribosa a deoxyribosa	–	nukleové kyseliny

^a nejméně jeden z izomerů identifikovaných v meteoritech se vyskytuje též v živých soustavách

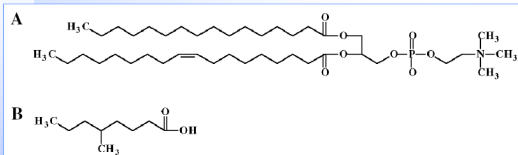
^b Mnoho aminokyselin z meteoritů se nenachází v živých soustavách

^c Žádná z mastných kyselin s krátkým řetězcem nacházející se v meteoritech se nevyskytuje v biomembránách

■ J. W. Schopf: *Life's origin*. Univ. of California Press (2002) p. 49.

Biomolekuly ve vesmíru

Organické látky v meteoritech

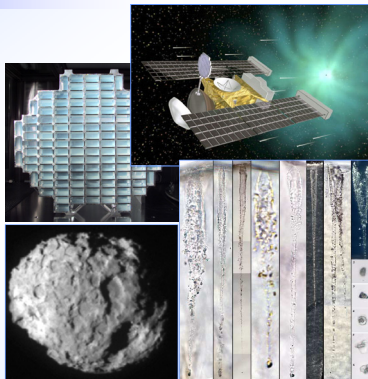


- **A) Moderní membránový fosfolipid** (1-palmitoyl-2-oleoyl-fosfatidylcholin) v porovnání s typickou amfifilní látkou
- **B) v porovnání s typickou amfifilní látkou z uhlíkatých chondritů** (5-methylnonanoická kyselina)
- Fosfolipidy biomembrán obvykle obsahují jednu nebo více *cis*-nenasycených vazeb ve svých uhlíkatých řetězcích pro zajištění fluidity membrán za fyziologických podmínek. Monokarboxylové kyseliny z meteoritů mají většinou rozvětvené řetězce

■ D. Deamer et al., *Astrobiology* 2 (2002) 371–381.

Lov kometárního materiálu Stardust

- Mise NASA, **přivezení vzorků kometárního a meziplanetárního prachu na Zemi**
- 7. 2. 1999 start
- Sběr mezihvězdného prachu (2000, 2002)
- 2. 1. 2004 průlet kolem komety Wild 2 a sběr prachu
- 15. 1. 2006 návrat pouzdra se vzorky na Zemi
- **Žhavý původ komet při ~1400 K, chemie bez překvapení**



■ Stardust Special Section, Science 314 (2006) 1707–1735.

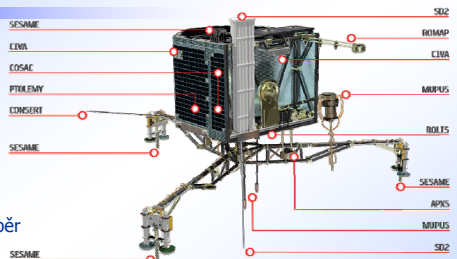
Lov kometárního materiálu Rosetta...

- Mise ESA, **první přistání na kometě a odběr vzorků**
- 5. 2. 2004 start, průlety kolem Země (2005, 2007, 2009) a Marsu (2007)
- Návštěva asteroidů 2867 Šteins (2008) a 21 Lutetia (2010)
- květen 2014 navedení na oběžnou dráhu (ve výšce km) kolem **komety 67P/Churyumov-Gerasimenko**
- 12. 11. 2014 úspěšné přistání na kometě a provedení experimentů



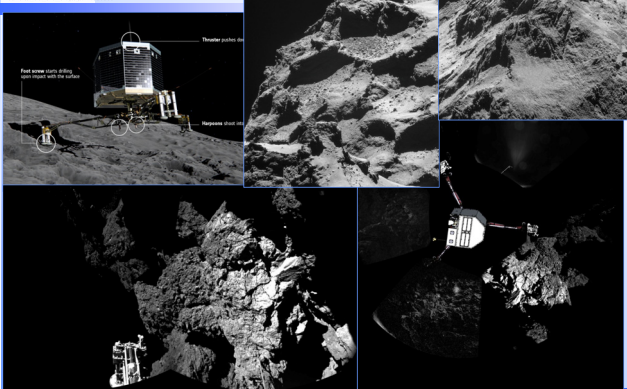
Lov kometárního materiálu Rosetta...

- Vypuštění 100kg **přistávacího modulu Philae**, jehož vybavení zahrnuje: spektrometry, kamery, seismometry, odběr a analýzu vzorků
- **Experiment COSAC** (cometary sampling and composition)
 - Hmotový spektrometr (TOF-MS) vysokého rozlišení
 - Plyný chromatograf (GC)
- **Analýza zastoupení chirálních enantiomerů** látek (lze doufat v aminokyseliny) pomocí GC



■ http://www.esa.int/Our_Activities/Space_Science/Rosetta

Lov kometárního materiálu Rosetta...



■ http://www.esa.int/Our_Activities/Space_Science/Rosetta

Jedinečnost uhlíku Proč uhlík a ne něco jiného?

■ Prvky tvořící více vazeb a řetězce: B, C, N, Si, P

■ Bor

- méně valenčních elektronů (3) než sloupek (4)
- nestabilní sloučeniny

■ Dusík

- bohatý na elektrony, N–N (171 kJ/mol)
- redukovaná vazebná energie, řetězce nestabilní

■ Uhlík

- C–C (368 kJ/mol)
- stabilní jednoduché, dvojné a trojné vazby
- Heteronukleární vazby (proteiny: C–N–C, cukry: C–O–C, nukleové kyseliny: C–O–P–O–C) jsou méně stabilní než C–C

■ Křemík

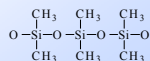
- Si–Si – slabé, dvojné a trojné nestabilní
- Si–O–Si–O (452 kJ/mol) – inertní

■ Fosfor

- mnohem nestabilnější než N

Elementární složení lidského těla

C	61,7
N	11,0
O	9,3
H	5,7
Ca	5,0
P	3,3
K	1,3
S	1,0
Cl	0,7
Na	0,7
Mg	0,3



polydimethylsiloxan

Jedinečnost uhlíku Základní charakteristiky

- Uhlík je schopen vytvářet **stabilní struktury ve velkém teplotním rozsahu** s „většinou“ prvků
- Tvoří **stabilní dvojné i trojné vazby**, vytváří aromatické kruhy s rezonanční π -vazbou
- Stabilita uhlíkatých molekul díky tomu, že **vazebná energie C–C je mnohem větší než u jiných nekovových prvků** a je zároveň srovnatelná s vazbou C–H a C–O
- Střední hodnota elektronegativity C vede primárně k tvorbě **kovalentních vazeb**
- **Vysoká aktivační energie** (chybí volné e^- páry nebo volné valenční orbitály) stabilizuje C–H a C–X vůči vodě a kyslíku
- Výborně si vyhovuje s H_2O , má vysokou vazebnou entalpii s H, i silnou vazbu s O

Uhlík vs. křemík

Vazebné energie

Typické vazebné energie pro uhlík a křemík s jinými prvky, udáváno jako vazebná entalpie (kJ/mol)

Atom	s uhlíkem	s křemíkem
vodík	435	393
kyslík	~360	452
dusík	~305	322
chlor	351	381
uhlík	368	360
křemík	360	340

■ D. Schulze-Makuch, L. N. Irwin: Life in the universe. Springer (2004) p. 79.

Uhlík vs. křemík

Fyzikální vlastnosti

- Některé fyzikální vlastnosti plně redukované a oxidované formy uhlíku a křemíku

Vlastnost	CH ₄	CO ₂	SiH ₄	SiO ₂
Mol. hmotnost	16,04	44,01	32,12	60,09
Bod tání [°C]	-182,50	-56,60	-185,00	1713
Bod varu [°C]	-161,50	-75,00	-112,00	2950
Hustota [g/ml]	0,424	1,03	0,68	2,65
	(-164 °C)	(-20 °C, 19,7 bar)	(-186 °C)	

■ D. Schulze-Makuch, L. N. Irwin: Life in the universe. Springer (2004) p. 80.

Život na bázi křemíku?

Fyzikální vlastnosti

- Křemík může tvořit dlouhé řetězce ve formě silanů, silikonů a silikátů; tvoří však **vzácně dvojné a trojné vazby**
- Křemík má větší poloměr, čili vytváří relativně slabší vazby s lehkými prvky
- Stínící efekt Si zabraňuje tvorbě π -vazeb a tudíž Si **nemůže tvořit aromatické sloučeniny**
- Si **silně reaguje s kyslíkem**, dokonce i ve vodě Si vytváří křemičitanové obálky (reakcí s kyslíkem v H₂O)
- Si **nevytváří chirální sloučeniny**
- Křemík je důležitým stopovým prvkem v živých soustavách (kyselinu křemičitou organismy užívají ke stavbě skořápek, vlasů, nehtů atp.)
- Role křemíku při vzniku života zůstává nejasná...

Život na bázi křemíku?

Život na bázi silanů

- Silany jsou sloučeniny založené na Si–H a Si–Si vazbách
- Silanové polymery mohou snadno v přítomnosti O přejít na křemičitany (jejich **atmosféra musí být redukční**)
- **Nesnesou přítomnosti H_2O** (z důvodu oxidace) – musí existovat za nízkých teplot
- Průběh reakcí silanů vyžaduje nízké teploty a vysoké tlaky
- V přítomnosti uhlíku by byl křemík ze sloučenin vytěsněn
- Silanové polymery se nenacházejí v meteoritech, což tuto možnost života silně diskvalifikuje

Život na bázi křemíku?

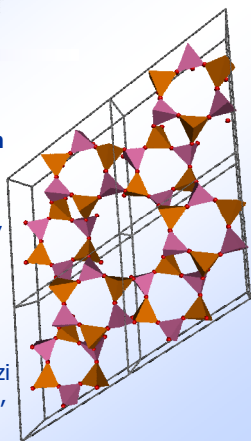
Život na bázi silikonů

- Silikon je organo-křemičitý polymer s Si–O kostrou, fundamentální jednotkou je $(R_2SiO)_n$
- Uhlíkaté atomy mohou být přítomny v řetězci
- Silikon je odolný vůči oxidaci a UV záření
- Silikon odpuzuje vodu, je třeba jiné rozpouštědlo, např. methan
- Reakce vyžadují vyšší teploty 50–400 °C a tlaky
- Nika pro silikonový život může být kolem teplot 200–400 °C, kde uhlíkaté makromolekuly disintegrují, v takových podmínkách se ale těžko hledá rozpouštědlo

Život na bázi křemíku?

Život na bázi silikátů

- Silikáty jsou sole obsahující anionty Si a kyslík, základní jednotkou je Si–O tetrahedron
- Silikáty jsou za normálních teplot inertní, pomalu reagující polymery
- Reakce vyžadují teploty >1000 °C, jsou velmi rychlé
- Zeolity patří nižší teplotou tání a dalšími vlastnostmi (semipermeabilitou) mezi nejlepší kandidáty
- Nejlepší podmínky pro život na bázi zeolitů (např. v lávě) jsou na Zemi, jenže nic nepozorujeme...



Uhlík vs. křemík

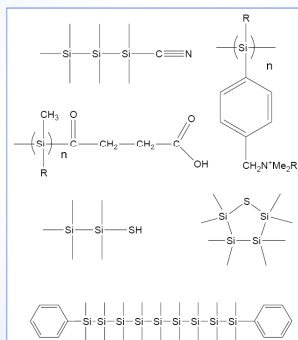
Může křemík nahradit uhlík?

- Křemík je dostatečně hojný prvek (ale méně než C)
- Neumíme si představit biochemii křemíkového života!
- **Křemík může nahradit uhlík**, ale za velmi striktních podmínek:
 - Velmi málo, lépe vůbec žádný kyslík
 - Málo nebo vůbec žádná voda
 - Teploty $>493\text{ K}$ (silikony, silikáty) nebo $<273\text{ K}$ (silany)
 - Mnohem větší tlak než na Zemi
 - Přítomnost rozpouštědla jako je methan či methanol
 - Relativní nedostatek uhlíku

Uhlík vs. křemík

Může křemík pomoci uhlíku?

- Šance na křemíkový život jsou velmi malé
- Struktura polysilanů je ale velmi bohatá (mohou být i chirální)
- Si může tvořit **dobrou kostru pro C-Si chemii**
- Si tak mohl hrát **důležitou roli při vzniku života**
- Si mohl snad hrát i roli při vzniku chiralidy pozemského života



■ S. A. Benner et al., Curr. Opin. Chem. Biol. 8 (2004) 672–689.

Život potřebuje rozpouštědlo

Je opravdu nezbytný život v roztoku?

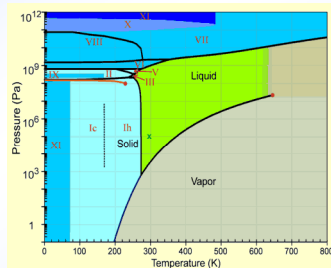
- Kategoricky nelze odmítnout život v pevné či plynné fázi (i když je krajně nepravděpodobný...)
- Život v kapalném prostředí má jisté výhody:
 - **Stabilní prostředí** pro udržení chemických vazeb
 - **Rychlá chemická výměna** látek a transformace energie
 - Schopnost **distribuce látek** rozpustné vs. nerozpustné
 - **Udržení dostatečné koncentrace látek** v jednom místě
 - Médium určující **teplotní a tlakové rozmezí** reakcí
 - **Tlumí výkyvy** prostředí

Jaké chceme vlastnosti rozpouštědla?

- **Kapalné** za podmínek na planetě převažující teploty a tlaku
 - Zahrnuje teplotu tání, varu, kritickou teplotu (kapalina nemůže bez ohledu na tlak existovat) a kritický tlak (zkapalnění plynu za jeho kritické teploty)
- Dostatečná **stabilizační kapacita**
 - Specifikovaná entalpií tání a vypařování (kJ/mol energie potřebná ke změně skupenství)
- **Kapalné v co největším teplotním rozsahu**
- Vhodná **molekulární konfigurace**
 - Polarita rozpouštědla
 - Hustota a viskozita
 - Elektrická vodivost

Základní vlastnosti H₂O

- Trojný bod vody se nachází blízko podmínek průměrných na Zemi
- **Vytváří H-můstky** (20 kJ/mol)
- **Má velký dipólový moment** (1,83 D)
- **Vytváří iontové formy** (H_3O^+ , OH^-), které zvyšují rozpustnost
- Plně utuhne až při -21°C
- Existuje více než 100 známých uspořádání molekul H_2O
- Voda má ca. 40 anomálií, z nichž je značná část důležitá pro život

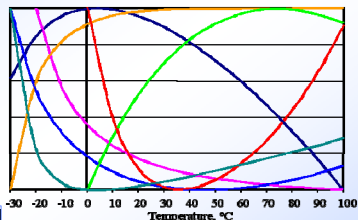


Fázový diagram vody. Křížkem vyznačeny normální podmínky, římská čísla označují různé struktury ledu.

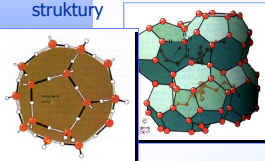
- M. E. Chaplin: Water structure and behaviour. <http://www.lsbu.ac.uk/water/>

Anomálie H₂O

- Nezvykle vysoký bod tání a varu, kritický bod
- Nezvykle vysoká viskozita
- **Nejvyšší H_2O hustota při 3,984 °C** (D_2O 11,185 °C, T_2O 13,4 °C)
- Voda vytváří v roztoku neobvykle pravidelné struktury



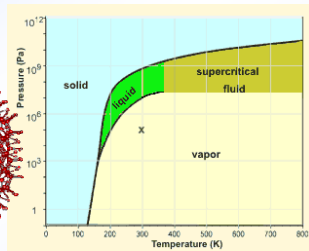
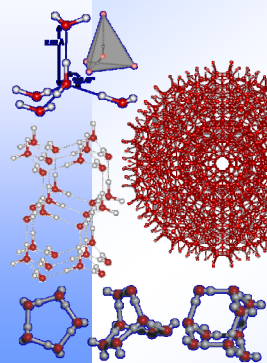
Anomálie vody v závislosti na teplote.
Barevné přiřazení je následující: **hustota**,
viskozita, **viskozita za vysokého tlaku**,
kompresibilita, **rychlost zvuku**,
specifické teplo, **teplotní expansivita**



- M. F. Chaplin: Water structure and behaviour. <http://www.lsbu.ac.uk/water/>

Voda = univerzální rozpouštědlo

Co kdyby voda měla správné vlastnosti?



Fázový diagram vody za předpokladu, že by se chovala jako typická nízkomolekulární látka

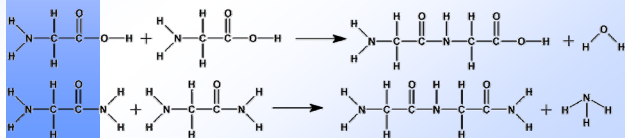
■ M. F. Chaplin: Water structure and behaviour. <http://www.lsbu.ac.uk/water/>

Polární rozpouštědla

Potenciální kandidáti

■ Amoniak NH_3

- Údajně nejlepší kandidát v náhradě vody
- Umíme si představit biochemii založenou na amoniaku
- Má horší vlastnosti, tj. větší objem, menší dipólový moment, je kapalný v malém rozsahu, není dobrým rozpouštědlem
- Disociace na N a H neposkytuje ochranu před UV zářením
- Má třetinové povrchové napětí ve srovnání s vodou, tudíž špatně koncentruje biomolekuly
- Ačkoli je amoniak ve vesmíru běžný, většinou bude působit jak kryoprotektant ve vodných roztocích



Polární rozpouštědla

Potenciální kandidáti

■ Kyanovodík HCN

- Struktura velmi odlišná, vlastnosti relativně podobné, malý rozsah kapalnosti (26 °C) a v něm kompetice s vodou, nevhodná interakce s biomolekulami
- Disociuje na H^+ a CN^- , stíní před UV
- Reakce $3\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{UV} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} + \text{CN}_2\text{H}_2$ vede ke vzniku prekurzoru kyanamidu CN_2H_2 vedoucímu ke vzniku aminokyselin
- HCN slouží jako výchozí látka při vzniku purinů

■ Kyselina fluorovodíková HF

- Velmi podobná vodě co do vlastností
- Disociuje na HF_2^- (nahrazuje OH^-) a H^+ , pak F_2^{2-} může nahradit O^{2-} v oxidačních reakcích a fluorizace se může stát primárním zdrojem energie
- Fluor je 1000× méně než C, N, O

Polární rozpouštědla Potenciální kandidáti

■ Sirovodík H_2S

- Nemá vhodnou tepelnou kapacitu, je kapalný v rozsahu pouze 26 °C, má nízký dipólový moment, disociuje na iontové formy
- Teoreticky možný kandidát v prostředí měsíce Io

■ Methanol CH_3OH

- Má vhodné vlastnosti, tj. dipólový moment, lepší tepelnou kapacitu, zůstává kapalný v širokém rozsahu od -94 °C do +65 °C
- Neexistuje ve velkém množství ve sluneční soustavě, v mezihvězdném prostoru ano

■ Hydrazin N_2H_4

- Dle vlastností je excelentní náhradou za vodu (v mnohém ji předčí)
- Je extrémně reaktivní, především za přítomnosti kyslíku
- Je velmi vzácný jak ve sluneční soustavě tak v mezihvězdném prostoru

Nepolární rozpouštědla Potenciální kandidáti

■ Nepolární rozpouštědla, jako CH_4 a C_2H_6 jsou zajímavou náhradou vody (jsou relativně hojná ve vesmíru)

■ Podporují syntézu aminokyselin a jiných biomolekul (voda působí opačně)

■ Poskytují ochranu před UV zářením

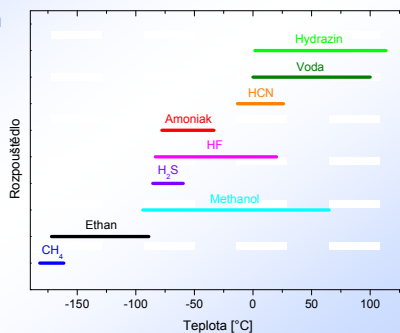
■ Organismy by musely mít buněčné membrány „naruby“ a i další biochemie by musela vypadat odlišně

■ Na **Saturnově měsíci Titan** se předpokládá methanový déšť a jezera ethanu

- Fotochemicky produkovaný acetylen může sloužit jako zdroj energie v reakci $C_2H_2 + 3H_2 \rightarrow 2CH_4$
- Reakce s radikály mohou také sloužit za zdroj energie $CH_2^* + N_2^* \rightarrow CN_2H_2$ nebo $2CH^* + N_2^* \rightarrow 2HCN$ (jde o špatně kontrolovatelné reakce)

Voda & spol. Vzájemné porovnání rozpouštědel

Porovnání teplotních rozsahů za kterých se jednotlivá rozpouštědla vyskytují v kapalném skupenství (při normálním tlaku)



■ D. Schulze-Makuch, L. N. Irwin: Life in the universe. Springer (2004) p. 118.

Obyvatelná zóna v okolí hvězd

Definice obyvatelné planety

- Planeta má **oceán a pevninu**
 - Oceán reguluje teplotní výkyvy
 - Desková tektonika recykluje chemické prvky
- Mírně **zvýšený obsah kyslíku**
 - Kyslík vytváří ozonovou vrstvu chránící před UV zářením
 - Zvýšený obsah O_2 (a nízký obsah CO_2) je nezbytný pro vznik vyšších forem života
- Dlouhá období **klimatické stability**
 - Zahrnují stabilitu mateřské hvězdy, minimum ničivých impaktů, stabilizaci rotační osy planety satelitem, zdroj energie pohánějící deskovou tektoniku, nízká excentricita dráhy planety

■ G. Gonzalez et al., Icarus 152 (2001) 185–200.

Obyvatelná zóna v okolí hvězd

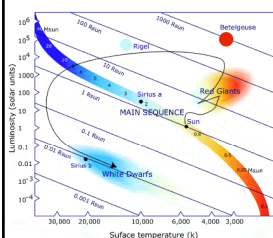
Stabilizace klimatu obyvatelné planety

- **Vnitřní okraj** zóny je dán **ztrátou vody**
 - $1,1\times$ slunečního toku vede k zvlhčení stratosféry (složitě formy života nemohou existovat)
 - $1,4\times$ slunečního toku vede k překročení kritické teploty vody 647 K a k úplnému vypaření oceánů
- **Vnější okraj** obyvatelné zóny je dán **kondenzací CO_2**
 - Kondenzace vede ke vzniku oblačnosti a tím ke zvýšení albeda, a tím poklesne teplota povrchu
 - Snížení obsahu CO_2 vede ke snížení skleníkového efektu a k zamrznutí planety

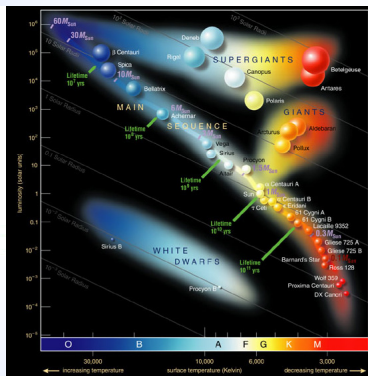
■ J.F. Kasting et al., Icarus 101 (1993) 108–128. S.S. Huang Am. Sci. 47 (1959) 397–402. {habitable zone}
 ■ I.S. Shklovsky & C. Sagan (1966) Intelligent life in the universe. {ecosphere}

Obyvatelná zóna v okolí hvězd

Vývoj mateřské hvězdy...



Hertzsprung-Russellův diagram – vztah mezi jasností a spektrálním typem hvězdy, který odráží její vývoj. Poprvé použit roku 1913.



Obyvatelná zóna v okolí hvězd

Radiační ohřev...

- **Albedo A** – odražené záření na všech vlnových délkách, podíl absorbovaného záření je tedy dán jako $(1 - A)$
- **Efektivní zářivý tok F** – dán Stefan-Boltzmannovým zákonem (předpokládáme, že planeta je černé těleso)

$$F = \sigma T^4$$

kde σ je Stefan-Boltzmannova konstanta ($5,67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$) a T je teplota fotosféry hvězdy



Obyvatelná zóna v okolí hvězd

Radiační ohřev...

- Pro planetu o poloměru R_p je vyzařovací plocha rovna $4\pi R_p^2$
- Absorbující plocha je ale jen disk πR_p^2
- Energetická rovnováha planety je pak dána jako

$$4\pi R_p^2 \sigma T_e^4 = \pi R_p^2 (1 - A) F_p$$

kde F_p je efektivní zářivý tok hvězdy ve vzdálenosti planety d , který je dán jako $F/(4\pi d^2)$ (pro Zemi = 1370 W/m^2)

- Efektivní **teplota povrchu planety** je tedy

$$T_e = \{[(1 - A) F_p] / (4\sigma)\}^{1/4}$$



Obyvatelná zóna v okolí hvězd

Příklad – radiační ohřev a obyvatelná zóna



- Jaká je vzdálenost vnější hranice obyvatelné zóny kolem Slunce, daná bodem mrznutí vody?
- Zářivý výkon Slunce = $3,8 \times 10^{26} \text{ W}$, teplota mrznutí H_2O = 273 K , energetická rovnováha planety je dána jako

$$4\pi R_p^2 \sigma T_e^4 = \pi R_p^2 (1 - A) F / (4\pi d^2)$$

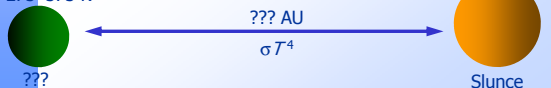
$$d^2 = (1 - A) F / (16\pi \sigma T_e^4)$$

$$d^2 = (1 - 0,31) \cdot 3,8 \times 10^{26} / (16\pi \cdot 5,67 \times 10^{-8} \cdot 273^4)$$

$$d^2 = 1,66 \times 10^{22} \text{ m}^2$$

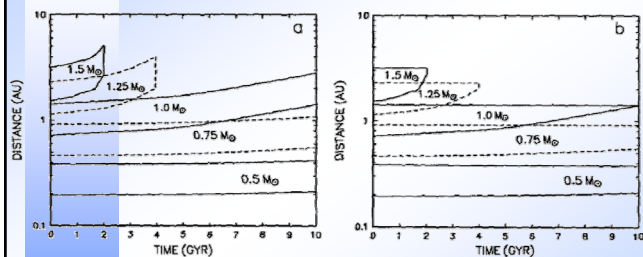
$$d = 1,29 \times 10^{11} \text{ m} \rightarrow d / 1,5 \times 10^{11} \text{ m} = \mathbf{0,86 \text{ AU}}$$

- V případě varu H_2O , $T_e = 373 \text{ K}$, vyjde $d = 0,46 \text{ AU}$



Obyvatelná zóna v okolí hvězd

Vývoj obyvatelné zóny



Vývoj obyvatelné zóny kolem různých hmotných hvězd za předpokladu a) „chladné starty“ povoleny, b) „chladné starty“ zakázány. Vývoj zóny není dále zobrazován pokud hvězda opustí hlavní posloupnost.

■ J. F. Kasting et al., Icarus 101 (1993) 108–128.

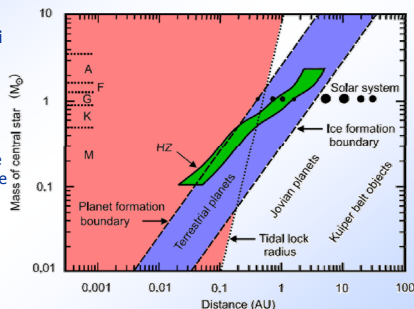
Obyvatelná zóna v okolí hvězd

Typ mateřské hvězdy vs. obyvatelná zóna

Diagram zóny obyvatelnosti v závislosti na hmotnosti mateřské hvězdy.

Zóna obyvatelnosti (HZ) je znázorněna plnou čarou a zeleně. Oblast ohraničená čárkovanými liniemi vyznačuje zónu pravděpodobné existence planety zemského typu (modře). Tečkovaná čára označuje zónu (červeně) vázané rotace planety (ustálené během 4,5 Gy).

U hvězd typu M budou mít všechny planety pozemského typu vázanou rotaci, sic!



■ J. F. Kasting et al., Icarus 101 (1993) 108–128.

Obyvatelná zóna v okolí hvězd

Definice a závěry zóny obyvatelnosti

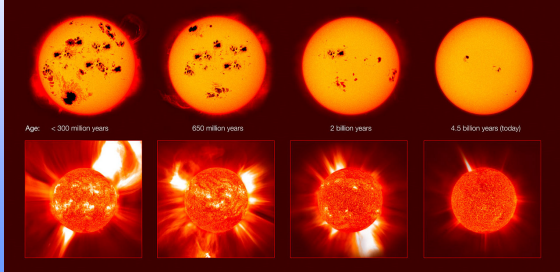
- Vnitřní okraj zóny je dán **ztrátou vody** vedoucí k vypaření oceánů
- Vnější okraj zóny je dán **kondenzací CO₂** jež vede k zalednění planety
- Pro Slunce vychází zóna min. 0,95–1,37, max. 0,75–1,90 AU
- Rozsahy a vzdálenosti zón obyvatelnosti pro hvězdy typu F až M jsou řádově stejné
- Existuje 3× více **K hvězd** než G a jejich vývoj je pozvolnější než u Slunce (G2) – jsou potenciálně nejvhodnějšími mateřskými hvězdami pro život
- **Hvězdy typu F** setrvávají na hlavní posloupnosti pouze 2 Gy a také vyzařují více v UV – parametry vylučují komplexní život

■ J. F. Kasting et al., Icarus 101 (1993) 108–128.

Obyvatelná zóna v okolí hvězd

Slabiny definice – mladá léta Slunce

- Z počátku **Slunce rotovalo 10× rychleji** → silnější dynamo
- Koronální X-ray ~100–1000×, chromosférické UV ~20–60× silnější
- Vysokoenergetický tok byl 2,5× vyšší před 2,5 Gyr a 6× před 3,5 Gyr



■ I. Ribas et al., Astrophys. J. 622 (2005) 680–694.

Galaktická zóna obyvatelnosti

Zóna obyvatelnosti v Mléčné dráze

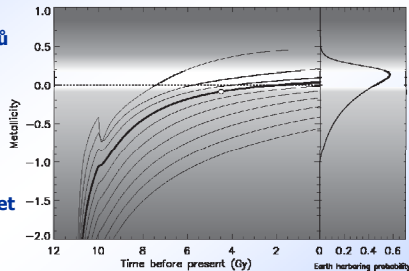
- V analogii se zónou obyvatelnosti kolem hvězd lze definovat obdobnou zónu v Galaxii
- Faktory ovlivňující obyvatelnou zónu v Galaxii jsou různé od těch, které definují zóny obyvatelnosti kolem hvězd
- Je třeba zdůvodnit slabou verzi **antropického principu**
- **Pozice Slunce**, stejně jako jeho oběh, či parametry složení **nejdou náhodou!**

■ G. Gonzalez et al., Icarus 152 (2001) 185–200. L. S. Marohnik, Astrophysics 19 (1984) 278–283.

Galaktická zóna obyvatelnosti

Dostatek kovových prvků

- Metalicitou se rozumí výskyt prvků těžších než H a He
- Metalicita hvězdy se udává jako log poměr zastoupení železa ku vodíku (relativně vůči Slunci)
- Silná metalicita vede k tvorbě **obřích planet** na vnitřních oběžných drahách



Tvorba kovových prvků v Galaxii jako funkce času. Křivky znázorňují vzdálenosti od jádra Galaxie po 2,5 kpc (počínaje 2,5 kpc – nahoře, a konče 20,5 kpc – dole). Bílý bod znázorňuje vytvoření Slunce. Křivka vpravo je pravděpodobnost vzniku planet zemského typu.

■ C. H. Lineweaver et al., Science 303 (2004) 59–62.

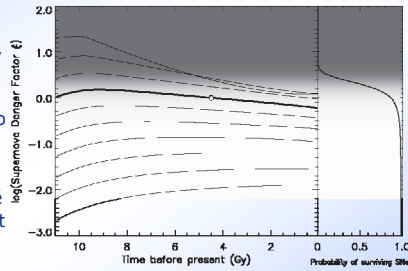
Galaktická zóna obyvatelnosti

Nebezpečí hrozí od supernov

- Výbuchy supernov sterilizují své okolí do vzdálenosti 30 ly

- Definuje se faktor ohrožení výbuchem supernovy $\xi(r, t)$ jako funkci vzdálenosti r , a času potřebného ke vzniku supernovy t , norm. na polohu Země

- Schopnost života přežít explozi není známa



Faktor ohrožení výbuchem supernovy. Křivky znázorňují vzdálenosti od jádra Galaxie po 2,5 kpc (počínaje 2,5 kpc – nahoře, a konče 20,5 kpc – dole). Bílý bod znázorňuje vytvoření Slunce. Křivka vpravo je pravděpodobnost přežití výbuchu supernovy.

■ C. H. Lineweaver et al., Science 303 (2004) 59–62.

Galaktická zóna obyvatelnosti

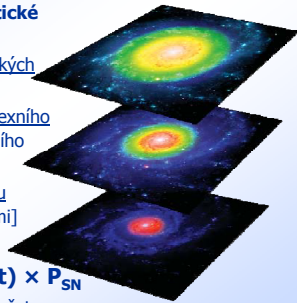
Evoluce zóny obyvatelnosti

- Pravděpodobnost existence galaktické obyvatelné zóny (GHZ) je dána:

- Pravděpodobnost vzniku metalických planet – P_{metal}
- Dobou potřebnou k vývoji komplexního života – $P_{\text{evol}}(t)$ [integrál normálního rozdělení 4 ± 1 Gy]
- Pravděpodobnost přežití výbuchu supernovy – P_{SN} [renorm. na Zemi]
- Tvorbou nových hvězd – SFR

$$P_{\text{GHZ}} = \text{SFR} \times P_{\text{metal}} \times P_{\text{evol}}(t) \times P_{\text{SN}}$$

- Je-li SFR velké P_{SN} klesá – narůstá počet supernov a klesá šance přežít jejich výbuch

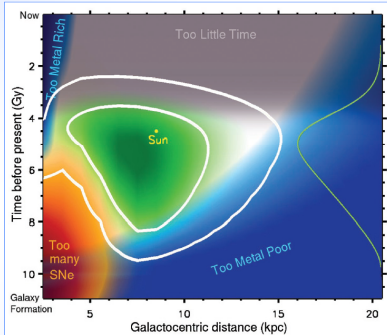


■ C. H. Lineweaver et al., Science 303 (2004) 59–62. R. Irion, Science 303 (2004) 27.

Galaktická zóna obyvatelnosti

Zóna obyvatelnosti pro komplexní život

Obyvatelná zóna Mléčné dráhy sestavená na základě stupně tvorby nových hvězd, metalicity (modře), času potřebného k evoluci života (šedě) a život ohrožujících explozí supernov (červeně). Bílé kontury zahrnují 68 % (vnitřní) a 95 % vznikajících hvězd s nejvyšší šancí na vývoj komplexního života v současné době. **Zelená křivka** vpravo je distribuce komplexního života jako integrál $P_{\text{GHZ}}(r, t)$ přes r .



■ C. H. Lineweaver et al., Science 303 (2004) 59–62.

Galaktická zóna obyvatelnosti

Závěry plynoucí z modelu zóny

- Obyvatelná zóna vznikla před 8 Gy
- Není překvapivé, že v ní nalezneme Slunce (s ohledem na způsob výpočtu)
- **Hladinou pravděpodobnosti 68 % prošlo pouhých 10 % hvězd, které kdy v Mléčné dráze vznikly**
- 75 % hvězd, které mohou hostit komplexní život je průměrně o 1 Gy starších než Slunce
- Neuvažujeme-li dobu potřebnou pro evoluční proces je starších pouze 30 % a ostatní jsou v průměru o 1 Gy mladší než Slunce
- Model nezahrnuje některé důležité faktory (dráhy hvězd, aktivitu jádra Galaxie, molekulární mračna atd.) 10 % hvězd je tak horním odhadem!

■ C. H. Lineweaver et al., Science 303 (2004) 59–62.

Doporučená literatura

- A. M. Shaw: **Astrochemistry: from astronomy to astrobiology**. Wiley, Chichester 2006.
{Přehledová kniha o astrobiologii}
- P. Ehrenfreund, S. B. Charnley: **Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: A voyage from dark clouds to the early earth**. Ann. Rev. Astron. Astrophys. 38 (2000) 427–483.
{Zcela vyčerpávající přehledový článek s výstižným názvem}
- S. A. Benner, A. Ricardo, M. A. Carrigan: **Is there a common chemical model for life in the universe?** Current Opinion in Chemical Biology 8 (2004) 672–689.
{Přehledový článek plný úvah o základních kamenech a strukturách molekul}
- J. F. Kasting, D. P. Whitmire, R. T. Reynolds: **Habitable zones around main sequence stars**. Icarus 101 (1993) 108–128.
{Skvělý článek o obyvatelných zónách kolem hvězd}
- C. H. Lineweaver, Y. Fenner, B. K. Gibson: **The galactic habitable zone and the age distribution of complex life in the Milky way**. Science 303 (2004) 59–62.
{Obyvatelná zóna galaxie, velmi zajímavé}

Všude dobře...



... doma nejlépe!