



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## Spectroscopy and chemistry of interstellar ice analogues

Bouwman, J.

### Citation

Bouwman, J. (2010, October 12). *Spectroscopy and chemistry of interstellar ice analogues*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/16027>

Version: Corrected Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/16027>

**Note:** To cite this publication please use the final published version (if applicable).

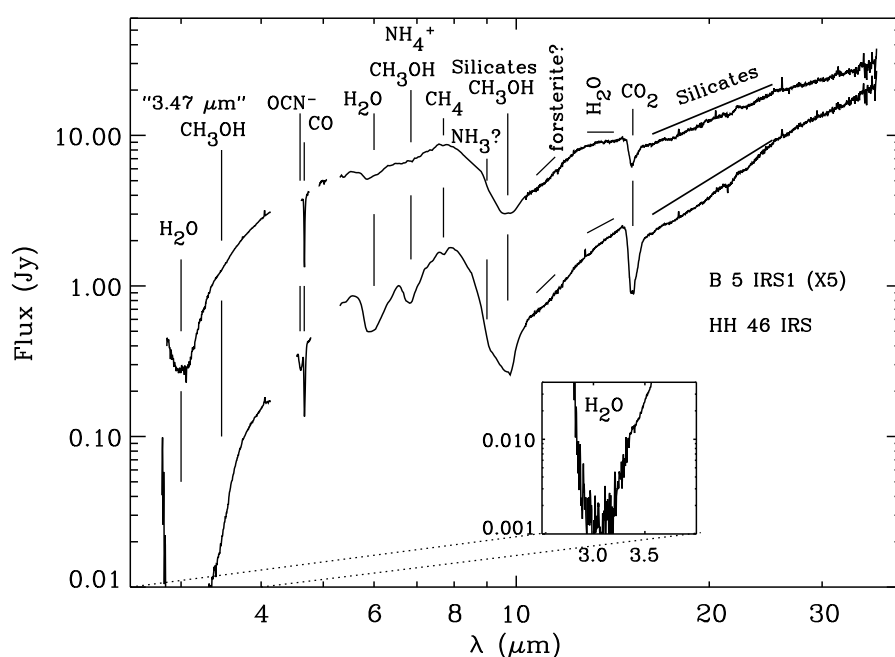
## De spectroscopie en de chemie van interstellaire ijs analogen

Het onderzoek dat in dit proefschrift wordt beschreven richt zich op laboratorium experimenten die astrochemische processen nabootsen onder omstandigheden, zoals die in de ruimte voorkomen. Deze omstandigheden zijn extreem. In donkere interstellaire wolken kan de temperatuur zakken tot slechts 10 graden boven het absolute nulpunt, zo'n  $-263^{\circ}\text{C}$ . Ook de 'lucht'druk is uitermate gering. Met slechts enkele moleculen per kubieke centimeter zijn interstellaire wolken bijzonder leeg. Lange tijd werd aangenomen, dat de dichtheden in de ruimte te laag zijn voor chemische reacties. De kans dat een aantal deeltjes gelijktijdig botst is immer zeer gering. In 1937 werd echter het eerste molecuul in de ruimte ontdekt: CH, een stabiele binding van een koolstof (C) en waterstof (H) atoom. Deze ontdekking luidde het begin in van een nieuwe onderzoeksdiscipline: de astrochemie. Vandaag, bijna driekwart eeuw later, staat de teller van in de ruimte geïdentificeerde moleculen boven de 150. Hieronder bevinden zich alledaagse substanties — water ( $\text{H}_2\text{O}$ ), koolstofdioxide ( $\text{CO}_2$ ) en alcohol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) — maar ook meer exotische stoffen, zoals geladen moleculen ( $\text{HCO}^+$  en  $\text{C}_6\text{H}^-$ ) en het grootste tot nu toe in de ruimte gedetecteerde molecuul:  $\text{HC}_{11}\text{N}$  (de recentelijke publicatie van  $\text{C}_{60}$  in de ruimte is daarbij nog even buiten beschouwing gelaten). De wijze waarop deze moleculen ontstaan is maar deels begrepen.

De chemische evolutie van moleculen in de ruimte volgt in grote lijnen het stervormingsproces. Een interstellaire wolk (ruwweg 99% gas en 1% stof) stort onder zijn eigen gewicht ineen. De kern van de wolk is 'donker', en bij gebrek aan licht koelt de wolk sterk af. In koude gebieden in de ruimte waar zich zowel gas als stofdeeltjes bevinden, kunnen gas moleculen vast vriezen op het oppervlak, waardoor laagjes ijs ontstaan. In de afgelopen twee decennia is gebleken dat dit ijs, als reservoir voor moleculen en als katalysator, een belangrijke rol speelt bij de vorming van nieuwe moleculen. Chemische reacties worden daarbij geïnitieerd door bestraling met energetisch licht (harde ultraviolette (UV) of

kosmische straling) en door een beschieting met atomen (H, N, C, O, S) of electronen en daarbij vormen nieuwe (en meer complexe) moleculen. In een volgend stadium ontstaan in gebieden met nog hogere dichtheid proto-stellare kernen waaruit uiteindelijk sterren worden geboren. Rondom de nieuwe ster hoopt zich restmaterie op, gas, stof en ijs, in een zogenaamde proto-planetaire schijf. Deze wordt vervolgens met UV licht van de jonge ster bestraald en thermisch verhit, waarbij andere reacties in het ijs plaats vinden. Tevens verdampen ijs moleculen en komen weer in de gas fase terecht waar ze verder kunnen reageren. Het stof en gas van de proto-planetaire schijf vormt uiteindelijk het materiaal waaruit kometen en planeten ontstaan. De chemische evolutie van moleculen in de ruimte is derhalve ook bepalend voor de chemische samenstelling van planeten.

In de ruimte komen moleculen alleen voor in de gas fase of in de vaste stof en zoals hierboven beschreven wisselwerken beide fases, door vastvriezen (accretie) en verdampen (desorptie). De nadruk in dit proefschrift ligt op de studie van inter- en circumstellair ijs. In het laboratorium worden daartoe onder hoog vacuüm condities laagjes ijs gegroeid die bijvoorbeeld met speciale lampen worden bestraald om het harde ultraviolette stralingsveld in de ruimte na te bootsen.

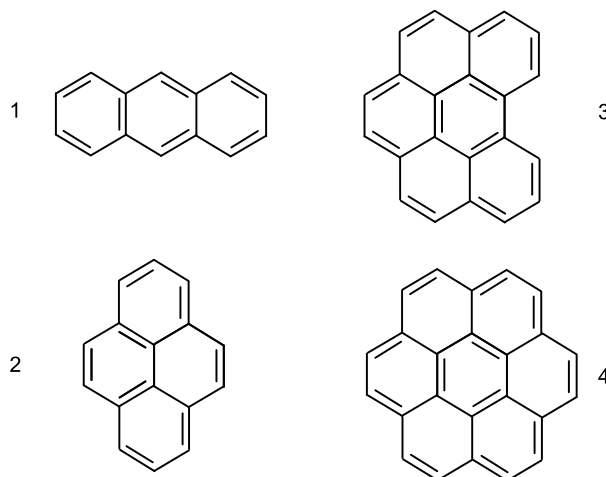


Figuur 1 Een typisch spectrum van infrarood licht genomen richting een ster in wording. Uit de ontbrekende kleuren kan afgeleid worden welke moleculen zich in het ijs bevinden.

Vanaf de Aarde (of vooral met telescopen die rond de Aarde draaien) kunnen we deze dunne ijslaagjes onderzoeken door naar het infrarode licht te kijken, dat door ijs in de ruimte wordt geabsorbeerd. Bepaalde kleuren licht blijken te ontbreken en het resulte-

rende spectrum is typisch voor het voorkomen van bepaalde chemische substanties in het ijs, die bij die specifieke kleuren licht (lees energie) gaan trillen. Door deze astronomische spectra te vergelijken met laboratorium data zoals beschreven in dit proefschrift, is het vervolgens mogelijk om de samenstelling van deze materie op grote afstand te onderzoeken. In Figuur 1 is een infrarood spectrum van een ster in wording weergegeven, waaruit de samenstelling van het ijs kan worden afgeleid. Spectroscopische details (precieze frequenties, band breedtes en intensiteitsverhoudingen) bieden vervolgens verder inzicht in de structuur en temperatuur van het ijs, of en hoe het ijs is gemengd, en welke chemische reacties in het ijs plaats hebben gehad. Dit wordt in dit proefschrift besproken voor ijs bestaande uit  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$  in hoofdstuk 2 en voor  $\text{NH}_3$  en  $\text{CH}_3\text{OH}$  houdend ijs in hoofdstuk 3.

In de afgelopen jaren is duidelijk geworden, dat het waarschijnlijk is dat complexe (organische) moleculen in ijs worden gevormd. Dit gebeurt ook bij zeer lage temperaturen. Recentelijk onderzoek, bv. van met ultraviolet licht bestraald puur methanol ijs laat zien, dat vele van de grotere moleculen die al zijn geïdentificeerd in de ruimte, op deze wijze kunnen worden gevormd. Het is echter nog niet duidelijk hoe complex de chemie in interstellair ijs daadwerkelijk kan worden, of bv. de bouwstenen van het leven - aminozuren - in de vaste stof kunnen ontstaan. Dit zal in de komende jaren, o.a. in Leiden, worden onderzocht. Wat wel duidelijk is, dat grote complexe moleculen kunnen vastvriezen in ijs, en dit is een ander onderwerp dat in dit proefschrift wordt besproken.



Figuur 2 Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen waaraan in dit proefschrift metingen zijn verricht: 1) anthracene, 2) pyrene, 3) benzo[ghi]perylene en 4) coronene.

Naast het absorberen van infrarode straling, kunnen bepaalde moleculen ook, nadat ze door een energetisch lichtdeeltje zijn aangeslagen, infrarood licht uitzenden. De kleuren van deze emissie zijn net als de kleuren waarbij een molecuul licht kan absorberen, uniek en dus molecuul specifiek. In 1973 werden sterke infrarode emissiebanden in de ruimte

ontdekt bij kleuren die specifiek zijn voor koolstof en waterstof houdende moleculen, de zogenaamde PAKs: Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen. Deze stabiele moleculen worden op Aarde vooral gevormd bij verbrandingsprocessen en zijn bekend om hun negatieve invloed op de luchtkwaliteit. Het is waarschijnlijk dat PAKs ook in de ruimte worden gevormd, bijvoorbeeld als bijproduct in verbrandingsreacties in een ster. Dit is in overeenstemming met de gevonden emissie spectra. Typische voorbeelden van PAKs zijn in Figuur 2 weergegeven.

Wanneer PAKs in de ruimte voorkomen, dan is het waarschijnlijk dat zij, net als kleinere moleculen, vastvriezen op stofdeeltjes en bijdragen aan de chemische processen die in het ijs plaats kunnen vinden. Het is slechts deels mogelijk om deze processen met infrarode straling te onderzoeken (zie hoofdstuk 4). De reden hiervoor is, dat PAKs veelal vergelijkbare vibrationele bewegingen uitvoeren en daarom spectroscopisch moeilijk te onderscheiden zijn. Een mogelijke oplossing biedt echter ultraviolette en optische spectroscopie, waarbij de elektronische eigenschappen van een molecuul worden bestudeerd en deze zijn voor verschillende PAKs diverser. Derhalve is in de afgelopen jaren een nieuwe opstelling gebouwd — *OASIS* (Optical Absorption Setup for Ice Spectroscopy — (zie hoofdstuk 5), waarmee het mogelijk is PAKs in water ijs met zichtbaar licht te bestuderen (hoofdstukken 6 en 7). Metingen zijn bovendien niet alleen meer molecuul specifiek, maar ook sneller en gevoeliger, waardoor het mogelijk is chemische processen ter plekke vrijwel in ‘real-time’ te volgen.

## Dit proefschrift

Dit proefschrift beschrijft een aantal laboratorium experimenten aan inter- en circumstellaire ijs analogen. De metingen zijn verricht met een drietal opstellingen. In Leiden met een Fourier Transform infrarood spectrometer (zie hoofdstukken 2 en 3) en een optische spectrometer (zie hoofdstukken 5, 6 en 7) die beide ijs in een hoog vacuüm opstelling doorlichten en bij NASA Ames met een vergelijkbaar infrarood systeem (hoofdstuk 4). Bij alle drie opstellingen is het mogelijk het ijs met hard UV licht te bestralen. Het infrarode onderzoek is vooral gericht op kleinere moleculen en het optische werk laat met name werk aan PAKs zien. Het doel van het onderzoek is om de spectroscopische vaste stof signatuur te bepalen voor verschillende ijs composities en condities, ook na UV bestraling, zodat astronomische waarnemingen kunnen worden geïnterpreteerd. Verder is gekeken naar mogelijke reactie schema's in het ijs en daarbij is vooral optische spectroscopie ingezet.

Hoofdstuk 1 geeft een algemeen overzicht en is een inleiding voor het onderzoek dat in dit proefschrift is beschreven. In hoofdstuk 2 wordt de wisselwerking tussen twee belangrijke ijs componenten in de ruimte — CO en H<sub>2</sub>O — in detail beschreven. Het onderzoek beschrijft de veranderingen in de absorptie profielen van zowel CO als H<sub>2</sub>O bij het innemen van de partner en voor verschillende temperaturen. Dit geeft inzicht in de interacties in het ijs en biedt verder een mogelijkheid om infrarode astronomische data te interpreteren. In hoofdstuk 3 is dit expliciet uitgewerkt voor metingen aan methanol (CH<sub>3</sub>OH) en ammoniak (NH<sub>3</sub>) in water ijs en spectra zijn vergeleken met recentelijk

verkregen data van de *Spitzer* infrarood ruimte telescoop. In dit hoofdstuk wordt de hoeveelheid ammoniak ijs bepaald die zich bevindt in het ijs rond jonge sterren van lage massa. Verder duiden spectroscopische details aan dat het methanol zeer waarschijnlijk niet met water is gemengd, hetgeen aangeeft dat beide stoffen een verschillende chemische evolutie hebben doorlopen. Het methanol bevindt zich wel in een CO rijke ijslaag en dit stemt overeen met het idee, dat  $\text{CH}_3\text{OH}$  ontstaat uit waterstof atoom addities in CO ijs. Hoofdstuk 4 breidt deze metingen uit naar PAKs in water ijs en laat zien dat na UV bestraling vele nieuwe moleculen worden gevormd. Een groot aantal nieuwe banden is gevonden en deels toegekend, vooral aan geïoniseerde PAKs. De metingen zijn vervolgens gebruikt om astronomische spectra te verklaren die gemeten zijn in de richting van jonge sterren. De belangrijkste conclusie is dat PAKs een deel van de karakteristieke absorptie in het 6.2 micrometer gebied kunnen verklaren.

Het tweede deel van dit proefschrift beschrijft optische ijs spectroscopie. De nieuwe opstelling, *OASIS*, wordt gedetailleerd in hoofdstuk 5 beschreven. De nadruk ligt op de experimentele details en deze worden geïllustreerd aan de hand van metingen aan pyreen ( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ ) in zeer koud water ijs. Wanneer het pyreen met hard ultraviolet licht wordt bestraald, verliest het gemakkelijk een electron; het pyreen wordt geïoniseerd. De nieuwe opstelling maakt het mogelijk om dit proces tijdsopgelost te bestuderen. Hoofdstuk 6 gaat vervolgens in op de chemische reacties die plaats vinden in een pyreen houdend water ijs, wanneer het met UV licht wordt beschonen. Het ionisatie gedrag en andere chemische reacties zijn gevolgd voor verschillende temperaturen en de resulterende temperatuursafhankelijkheid wordt besproken. Het blijkt dat de snelheid waarmee het pyreen wordt geïoniseerd dusdanig is, dat het ook op tijdschalen in de ruimte een belangrijke rol moet spelen. Verder wordt in dit hoofdstuk getoond, dat het mogelijk is om kleine reactieve intermediairs in absorptie waar te nemen, die middels diffusie een belangrijke rol spelen in de chemie van een PAK houdend ijs. Hoofdstuk 7 laat zien dat veel van de processen zoals die voor pyreen in water ijs zijn gevonden, ook plaats vinden voor andere PAKs: anthracene, coronene en benzo[ghi]perylene. De belangrijkste conclusie is, dat PAK chemie niet a priori buiten beschouwing mag worden gelaten in astrochemische modellen en wellicht een belangrijke rol speelt bij de vorming van complexe organische moleculen. Tenslotte bespreekt hoofdstuk 8 het perspectief van het beschreven onderzoek.

