

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/63238> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Castellanos Nash, P.

Title: Breaking & Entering : PAH photodissociation and top-down chemistry

Issue Date: 2018-06-28

NEDERLANDSE SAMENVATTING

Astrochemie bestudeert de vorming en fragmentatie processen van moleculen in het interstellair medium, waar de condities waaronder chemische reacties plaatsvinden erg verschillen van die op aarde; Dichtheden en temperaturen zijn heel veel lager en ultraviolette straling is sterker en kan gevormde complexen eenvoudig afbreken. Deze moleculen zijn niet alleen interessant door de chemische reacties die ze kunnen ondergaan onder de exotische omstandigheden in de ruimte, maar ook omdat ze kunnen worden gebruikt om de fysische omstandigheden in de gebieden waarin ze zich bevinden te kunnen karakteriseren. Aangezien ultraviolet licht efficiënt is in het afbreken van moleculen, heeft een groot veld binnen de astrochemie zich met name toegespitst op de meer “afgeschermd” gebieden, waar de dichtheden naar interstellair standaard hoog zijn (maar nog steeds erg laag vergeleken met dichtheden op Aarde) en de destructieve fotonen niet diep in deze gebieden kunnen doordringen. Echter, het is al enige tijd bekend dat grote koolstof houdende moleculen door hun bijzondere stabiliteit in sterk bestraalde gebieden veel langer kunnen overleven dan andere moleculen.

Van de reacties die relevant zijn in de ruimte, zijn degene die op het oppervlak plaatsvinden van kleine stofdeeltjes, die intiem gemixt zijn met het gas in het interstellair medium, het best bestudeerd. In gebieden in de ruimte waar ultraviolette straling niet efficiënt kan doordringen en de temperatuur tot slechts tientallen graden boven het absolute nulpunt valt, vriezen atomen en moleculen vast op stofdeeltjes en vormen dunne laagjes ijs. Hierdoor neemt de kans dat moleculen interacties aangaan en door middel van chemische reacties meer complexe moleculen vormen toe. Dit type reacties kan voor enkele moleculen efficiënt zijn in de gasfase, maar de waarschijnlijkheid dat het gebeurt is erg laag. Dit mechanisme, waarbij kleine eenheden samengevoegd worden om complexere moleculen te vormen, wordt “bottom-up” interstellair chemie genoemd.

Zoals eerder genoemd, worden er grote koolstof houdende moleculen waargenomen die overleven in gebieden waar de meeste moleculen niet kunnen overleven. Van deze moleculen zijn polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAKs) - een familie van moleculen die aan de hand van hun infrarood emissiebanden kunnen worden waargenomen - de meest voorkomende. PAKs zijn moleculen die bestaan uit ringen die aan elkaar vastzitten (polycyclisch) en aromatische bindingen bevatten (een type binding waarbij elektronen gedeeld worden over het gehele molecuul en niet gebonden zijn aan specifieke atomen). De aaneengesloten ringen lijken op een honingraatstructuur, waarbij de hoeken bestaan uit koolstofatomen en de buitenkant afgesloten wordt met

waterstofatomen. Deze moleculen zijn typisch erg groot en er zitten tussen de 50 en 100 koolstof in deze moleculen opgesloten. Hoewel deze PAKs erg stabiel zijn, fragmenteren ze uiteindelijk ook en hun fragmentatie producten zijn erg verschillend van de producten die op interstellair ijs gevormd worden. Dit proces kan ook met andere moleculen beginnen, maar de stabiliteit en veel voorkomendheid van PAKs zorgt ervoor dat ze de ideale kandidaat zijn voor dit type reacties. Deze aanpak in de interstellaire chemie wordt “top-down” chemie genoemd en de karakterisering ervan en de impact op de sterrenkunde is het voornaamste onderwerp van dit proefschrift.

PAKs zijn niet de enige grote stabiele moleculen waarvan we weten dat ze zich in het interstellaire medium bevinden. Minder dan een decennium geleden zijn enkele fullerenen gedetecteerd op basis van hun mid-infrarood emissie banden in meerdere objecten zowel binnen als buiten de Melkweg. In tegenstelling tot PAKs bestaan fullerenen uit gesloten in plaats van platte structuren en ze bevatten alleen maar koolstof atomen, gerangschikt in vijftringen en zesringen. De meest stabiele en representatieve fullereen is buckminsterfullereen, welke bestaat uit zestig koolstof atomen en lijkt op een klassieke zwart-witte voetbal. Er is gesuggereerd dat fullerenen gevormd worden door de fragmentatie van PAKs in regio's die fotodissociatie gebieden (PDRs) worden genoemd. Deze gebieden bestaan uit zones waar de stralingsvelden de chemische en fysische processen domineren. De naam komt voort uit het feit dat in deze gebieden de overgang tussen atomair en moleculair gas plaatsvindt. De kant van de PDR die de meeste straling opvangt bestaat hoofdzakelijk uit neutraal atomair gas en als de afstand tot de stralingsbron toeneemt, wordt de dichtheid hoger en worden moleculen gevormd, waarmee de overgang naar een moleculaire wolk is ingezet.

Het precieze gebied waar de overgang tussen atomair en moleculair gas in een PDR plaatsvindt hangt af van het molecuul dat wordt beschouwd. Het eerste molecuul wat gevormd wordt is waterstof (H_2) welke het meest voorkomt in de ruimte. Waterstof kan onder de omstandigheden in de ruimte niet in de gas fase gevormd worden en een katalytische reactie is vereist om de aanwezigheid te verklaren. De meest gangbare reactie vindt plaats op het oppervlak van interstellaire stofdeeltjes tussen twee waterstof atomen. Echter, waarnemingen van H_2 vorming in dichte PDRs tonen aan dat de vormingssnelheid honderd maal sneller is dan verwacht op basis van de reacties op de stofdeeltjes. Reacties waarin PAKs een rol spelen zijn ook voorgesteld als een mogelijk pad naar H_2 , maar de resultaten zijn nog niet voldoende overtuigend.

Een groot deel van dit proefschrift is gebaseerd op experimentele data die gemeten zijn op een instrument genaamd instrument voor fotodynamica van PAKs (i-PoP). Het apparaat bestaat uit een quadropool ionenval waaraan een time-of-flight massa spectrometer is gekoppeld. De moleculen die bestudeerd worden, worden verdampt met behulp van een oven in een hoog vacuüm kamer waarin de druk lager is dan 10^{-10} keer de atmosferische druk. Vervolgens worden de moleculen geïoniseerd met behulp van energetische elektronen en worden de ionen gevangen in een elektrisch veld, waarin ze bestraald kunnen worden met een laser. Het mengsel van aanvankelijke moleculen en fragmentatieproducten wordt geanalyseerd met behulp van time-of-flight massa spectrometrie, waarbij de lichte bestanddelen een korte vluchtduur vertonen en de zware ionen later aankomen op de detector. Hierdoor kunnen de massa's van de fotoproducten bestudeerd worden, maar de specifieke structuren van de moleculen zijn nog

onbekend.

Dit proefschrift behandelt de fotofragmentatie van PAKs in het interstellair medium, met een speciale nadruk op de vorming van fullerenen en moleculair waterstof. Deze producten zijn zeker niet de enige producten zijn die gevormd worden in PAK fragmentatie, maar zijn wel bijzonder relevant voor sterrenkunde en hun stabiliteit maakt ze ideaal om de top-down chemie te volgen. Fullerenen blijken veelvoorkomende moleculen te zijn en er is sterk bewijs dat ze drager zijn van de diffuse interstellaire banden (DIBs). DIBs, absorptiebanden die ruim een eeuw geleden voor het eerst zijn waargenomen, vormen de langst staande open vraag van de hedendaagse sterrenkunde. De stof die deze absorptiebanden veroorzaakt is waarschijnlijk moleculair, maar een eenduidige toekenning is nog niet gedaan.

De vorming van fullerenen wordt behandeld in hoofdstuk II door gebruik te maken van mid- en ver-infrarood data van *Spitzer* en *Herschel* van een zevental PDRs. De abundantie van PAKs en fullerenen bewijzen dat er trends zitten in de vorming van deze stoffen in de bronnen die ruimtelijk opgelost zijn. Universele trends over alle PDRs zijn echter niet gevonden. De bronnen waar fullerenen gedetecteerd zijn, worden gekenmerkt door fysische condities die consistent zijn met volledige de-hydrogenatie van grote PAKs, wat de eerste stap vormt in het vormen van fullerenen in het top-down model. Echter, de abundantie van fullerenen, alsook het gebrek aan een algemene trend suggereert dat andere paramaters, zoals de leeftijd van de PDR, een belangrijke rol speelt in fullerenen vorming.

Hoofdstuk III beschrijft experimenteel bewijs voor de vorming van fullerenen door bestraling van grote PAKs. Door de massa spectra van de fotodissociatie van PAKs en fullerenen te vergelijken, is duidelijk te zien dat ze dezelfde “magische massa’s” vormen. Deze corresponderen met fullerenen structuren met een hogere stabiliteit dan andere moleculen met dezelfde massa. Experimenten aan fullerenen hebben aangetoond dat alle fragmentatie stopt zodra de fragmenten de massa van C_{60}^+ bereiken. PAKs kunnen verder dissociëren, maar het patroon van de magische massa’s verdwijnt na C_{60}^+ en een grote fractie van C_{60}^+ blijft bestaan, zelfs wanneer het bestraald wordt met intense laser straling. Dit werk toont solide bewijs dat fullerenen gevormd worden door top-down chemie in het interstellair medium.

PAH de-hydrogenatie is een kritisch proces in het beantwoorden van twee vragen die in dit proefschrift centraal staan; Het is de eerste stap in de vorming van fullerenen uit PAKs en het is het moment waarop moleculair waterstof gevormd kan worden. Daarom wordt in hoofdstuk IV een uitgebreide studie van dit proces beschreven. Het verlies van de eerste vier waterstofatomen van negen PAKs is experimenteel bestudeert met specifieke focus op de verhouding tussen het verliezen van even en oneven aantallen waterstofatomen, aangezien dit kern informatie bevat over de competitie tussen sequentieel atomair waterstof verlies en moleculair waterstof verlies. Van drie van de PAKs is een kwantumchemisch model gemaakt wat de fragmentatie beschrijft, inclusief het rondwalen van het waterstofatoom langs de rand van de PAK. De experimentele resultaten en het model zijn met elkaar vergeleken en de mobiliteit van het waterstof is heel belangrijk gebleken in het begrijpen van de fragmentatie. De vorming van moleculair waterstof blijkt belangrijker te worden, naar mate de PAK groter wordt.

Om het belang van de vorming van moleculair waterstof in de dichte PDRs te be-

grijpen, zijn de voorgaande resultaten gebruikt in een bestaand model van de fotodissociatie van PAKs in PDRs. De resultaten betreffende een selectie van drie PAKs, gespreid over alle mogelijke waterstof verlies scenario's (H-verlies is dominant, H_2 verlies is dominant en beide processen zijn competitief) is gepresenteerd in hoofdstuk V. In PAKs waarin H-verlies dominant is, of de beide processen competitief zijn, is de waterstof vorming niet significant verschillend dan in voorgaande studies. Als waterstof verlies gedomineerd wordt door H_2 -verlies, neemt de efficiëntie ongeveer toe met een factor ~ 20 . Deze toename is niet voldoende om de waargenomen vorming te verklaren, maar maakt het verschil wel aanzienlijk kleiner. Een verdere studie van het effect van de grootte van de PAK op de dissociatie snelheden kan dit verschil mogelijk verder verkleinen.