

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

RESUMEN EN CASTELLANO

La astroquímica estudia los procesos de formación y fragmentación de moléculas en el medio interestelar, donde las condiciones físicas son radicalmente distintas con respecto a las que se encuentran en la Tierra, debido a que la densidad y la temperatura son mucho más bajas, mientras que la radiación ultravioleta es más intensa y es capaz de destruir fácilmente la mayoría de estas. Las moléculas que se encuentran en el espacio no son sólo interesantes desde la perspectiva de las reacciones químicas que ocurren bajo las exóticas condiciones del medio interestelar, si no que también pueden ser usadas para determinar las condiciones físicas de las regiones en las que se encuentran. Dado que los fotones ultravioleta tienen la capacidad de destruir moléculas de forma eficiente, una buena parte de la investigación en astroquímica se ha enfocado en las áreas más “resguardadas”, donde la densidad es alta para lo que es el medio interestelar (aunque es aún baja en comparación con las que típicamente se encuentran en ambientes terrestres) permitiendo así que los fotones más destructivos no puedan penetrar profundamente en estas regiones. Sin embargo, desde hace algún tiempo se sabe que grandes moléculas de carbono pueden sobrevivir por largos períodos en ambientes sometidos a radiación intensa, debido a su estabilidad.

De las reacciones químicas más relevantes en el espacio, las mejor estudiadas son aquellas que ocurren en la superficie de los granos de polvo que se encuentran entremezclados con el gas en el medio interestelar. En regiones donde la radiación ultravioleta no es capaz de penetrar eficientemente y donde la temperatura es sólo de unos pocos grados sobre el cero absoluto, distintos átomos y moléculas pueden congelarse sobre los granos de polvo. Esto incrementa la posibilidad de que interactúen entre sí y reaccionen para formar moléculas más complejas. Por otro lado, este tipo de encuentros entre átomos o moléculas en la fase gaseosa es eficiente en la formación de unas pocas moléculas, pero son mucho más improbables por lo general. Este mecanismo, por el cual pequeñas partes se unen para formar especies de mayor tamaño (ya sea en la fase gaseosa o en mantos de hielo), se conoce como química interestelar “de abajo hacia arriba”.

Como ya se ha dicho, se ha observado que moléculas de carbono de gran tamaño sobreviven por largo tiempo bajo condiciones físicas que destruirían rápidamente la mayor parte de las demás. De estas, las más abundantes son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP o PAH, por sus siglas en inglés), una familia de moléculas que son observadas a partir de sus líneas de emisión vibracionales en el infrarrojo medio. Los HAP están consituídos de múltiples anillos hexagonales fusionados (de ahí que

sean policíclicos) y se caracterizan por poseer enlaces “aromáticos” (un tipo de enlace químico en el cual parte de los electrones se encuentran distribuidos a lo largo de toda la molécula). La unión de los anillos sigue una estructura similar a la de las celdas de una colmena, con átomos de carbono en los vértices y con la parte exterior acabada en átomos de hidrógeno. Se estima que los HAP en el medio interestelar contienen entre cincuenta y cien átomos, lo que los hace fácilmente las moléculas de mayor tamaño encontradas en el espacio hasta el momento. A pesar de su alta estabilidad, estos hidrocarburos también se fragmentan eventualmente y, a partir de su destrucción, nuevas moléculas pueden formarse, distintas a las que se crean en los mantos de hielo de los granos de polvo. Aunque este tipo de procesamiento no está limitado a los HAP, la abundancia y estabilidad de estos últimos hace de ellos candidatos ideales para este tipo de reacciones. Esta forma de química interestelar se conoce como “de arriba hacia abajo” y su caracterización e impacto en astronomía son el tópico principal de esta tesis.

Los HAP no son las únicas moléculas estables de gran tamaño que se conocen en el medio interestelar. Hace menos de una década, otra familia de moléculas conocidas como fulerenos fue detectada a través de su emisión infrarroja en múltiples fuentes galácticas y extragalácticas. A diferencia de los HAP, los fulerenos tienen una estructura tridimensional cerrada, en lugar de plana, y contienen sólo átomos de carbono, estructurados en forma de hexágonos y pentágonos. El fullereno más estable y representativo es buckminsterfullereno, el cual está formado por sesenta átomos de carbono y tiene la forma de un balón de fútbol clásico. Se ha sugerido que los fulerenos pueden ser formados a través de la fragmentación de HAP en áreas del medio interestelar conocidas como regiones de fotodisociación (RFD o PDRs en inglés). Estas últimas son zonas donde el intenso campo de radiación domina los procesos físicos y químicos del medio interestelar. Su nombre deriva del hecho de que es en estas regiones donde la transición entre gas atómico y molecular tiene lugar. El lado de la RFD que da al campo de radiación está dominado por gas atómico en estado neutro y, a medida en que la distancia a la fuente de radiación aumenta, la densidad se incrementa a su vez y los átomos se unen formando moléculas, pasando gradualmente a lo que se denomina como nube molecular.

El área exacta en que la transición entre gas atómico y molecular ocurre dentro de la RFD depende de la molécula que se tenga en consideración. La primera molécula en formarse (si miramos la RFD desde la fuente de radiación en dirección a la nube molecular) es hidrógeno, H_2 , la cual es también la molécula más abundante del universo. No es posible formar hidrógeno molecular en la fase gaseosa del medio interestelar, por lo que se requiere de catalizadores para dar cuenta de su tasa de formación. De estas reacciones, la más común consiste en la absorción de átomos de hidrógeno en la superficie de granos de polvo, en donde pueden reaccionar entre sí y ser liberados como hidrógeno molecular. Sin embargo, observaciones de la tasa de formación de H_2 en RFD densas han dado un valor casi cien veces mayor del que se esperaría fuese debido a la formación sobre granos de polvo. Reacciones que involucren HAP como catalizadores también han sido consideradas, pero hasta el momento los resultados siguen mostrando una gran discrepancia con las observaciones.

Una gran parte de esta tesis se basa en datos experimentales, los cuales fueron

recolectados usando el instrumento para la fotodinámica de HAP (i-PoP en inglés). Este consiste en una trampa cuadrupolar de iones acoplada a un espectrómetro de masa de tiempo de vuelo con un espejo iónico. Las moléculas a ser estudiadas son evaporadas usando un horno que se encuentra en una cámara de alto vacío (con una presión aproximadamente 10^{-10} veces menor a la atmosférica) y ionizadas usando colisiones con electrones. Los iones así formados se almacenan luego en la trampa de iones cuadrupolar, usando un campo electromagnético y aquí son irradiados usando un láser. Las moléculas originales, así como los fragmentos producidos por el láser, son observados posteriormente usando el espectrómetro de masa. Las especies en cuestión son aceleradas por un campo uniforme, haciendo que los diferentes tiempos de llegada al detector correspondan con sus respectivas masas. Esto permite evaluar la composición de los productos, pero no provee información directa sobre la estructura de los mismos.

Esta tesis trata de la fotofragmentación de HAP en el medio interestelar, con un énfasis especial en la formación de fulerenos e hidrógeno molecular. A pesar de que, claramente, estos no son los únicos productos formados a partir de la fragmentación de HAP, son particularmente relevantes para la astronomía, y su alta estabilidad hace de ellos sujetos de prueba ideales de la química “de arriba hacia abajo”. Los fulerenos son abundantes en el medio interestelar y hay bastante evidencia de que son la fuente de algunas de las bandas interestelares difusas (BID o DIBs, por sus siglas en inglés). Las BID son una de las interrogantes de más larga data en astronomía. Fueron descubiertas hace casi cien años en la forma de líneas de absorción en el espectro de estrellas, pero tienen un origen interestelar. Se piensa que las BID tienen un origen molecular, pero la identificación indiscutible de una o más de ellas no ha sido posible. Por otro lado, hidrógeno molecular es la molécula más abundante del medio interestelar, pero su tasa de formación en RFD densas no puede ser explicada sólo a partir de reacciones en granos de polvo, o a través de la fotodisociación directa de HAP. Se sabe que los HAP son abundantes en RFD densas y que se fragmentan en el frente de las RFD (la zona de transición entre hidrógeno atómico y molecular). Las reacciones de isomerización, en las cuales la estructura de la molécula cambia, pero sin la pérdida de átomos, puede facilitar la formación de H_2 en HAP. La investigación de ambos procesos sigue un procedimiento multidisciplinario, combinando observaciones astronómicas, experimentos, cálculos teóricos y modelos computacionales.

La formación de fulerenos en el medio interestelar es investigada en el capítulo II a través de observaciones en el infrarrojo medio y lejano de siete RFD, usando los telescopios espaciales *Spitzer* y *Herschel*. La abundancia de HAP y fulerenos muestra evidencia de formación de estos últimos en el caso de fuentes individuales, pero no se ha encontrado una tendencia universal que conecte todas las RFD con respecto, ya sea al campo de radiación, o a la razón de este con respecto a la densidad de hidrógeno atómico (cantidad que se relaciona con la recombinación de HAP con hidrógeno). Las fuentes en las cuales se detectan con claridad las bandas de fulerenos tienen condiciones físicas consistentes con la deshidrogenización total de HAP grandes, el primer paso en la formación de fulerenos. Sin embargo, la abundancia de fulerenos y la falta de una tendencia general entre todas las RFD indican que otros parámetros, tales como la edad de la RFD, juegan un rol clave en el procesamiento de los HAP.

El capítulo III provee evidencia experimental de la formación de fulerenos a partir de HAP de gran tamaño. Comparando el patrón de fotodisociación en los espectros de masa de HAP y fulerenos, es claro que ambos muestran los mismos “números mágicos”. Estos corresponden a estructuras fullerénicas de mayor estabilidad con respecto a otras de masa similar. Ambas especies fueron también irradiadas usando luz con una longitud de onda de 532 nm, a la cual el fullereno C_{60}^+ no absorbe fotones. En fulerenos, la fragmentación se detiene completamente una vez que los productos alcanzan una masa correspondiente a C_{60}^+ , como era de esperar. Los HAP pueden disociarse más allá de este límite, pero el patrón de “números mágicos” desaparece y una importante cantidad de fragmentos con sesenta átomos de carbono permanece sin fragmentarse incluso a la más alta potencia del láser. Este trabajo experimental muestra una sólida evidencia en términos de la formación “de arriba hacia abajo” de fulerenos en el medio interestelar.

La deshidrogenización de HAP es un proceso crítico al abordar ambas interrogantes estudiadas en esta tesis. Es a la vez el primer paso en la formación de fulerenos y la instancia en la cual puede producirse hidrógeno molecular. En vista de esto, el capítulo IV presenta un estudio exhaustivo de la deshidrogenización de HAP. La pérdida de los cuatro primeros hidrógenos fue estudiada experimentalmente en una muestra de nueve HAP, con un énfasis particular en la razón entre pérdidas pares e impares, ya que estas llevan consigo información clave para entender la competencia entre la pérdida secuencial de hidrógeno atómico y la pérdida de hidrógeno molecular. En el caso de tres de los HAP, se usó un modelo (basado en cálculos químico-cuánticos) del proceso de fragmentación, incluyendo la posibilidad de que átomos de hidrógeno se muevan a lo largo del borde de la molécula. La comparación de los resultados experimentales y del modelo demuestran que el movimiento de átomos de hidrógeno es fundamental a la hora de explicar el proceso de fragmentación. Se observó a su vez que la formación de hidrógeno molecular se vuelve más importante cuanto mayor sea el tamaño del HAP en cuestión.

Para estimar la importancia de la formación de hidrógeno molecular a partir de HAP en el contexto de RFD densas, se utilizaron los resultados anteriores para modificar un modelo de fotodisociación de HAP en RFD. Una selección de tres HAP es presentada en el capítulo V, siendo ellos representativos de los posibles escenarios de deshidrogenización (ya sea dominada por pérdida de hidrógeno atómico, molecular o con alta competitividad entre ambos). En el caso de HAP en los cuales la pérdida atómica domina, o hay competencia entre los dos procesos, la eficiencia de formación de hidrógeno molecular no es significativamente distinta a la que ha sido derivada en otros estudios. Si la deshidrogenización es dominada por la pérdida de hidrógeno molecular, la eficiencia se incrementa en un factor ~ 20 . A pesar de que este aumento no es suficiente para explicar la tasa de formación observada, reduce en un gran margen la disparidad. Estudios futuros sobre la dependencia en tamaño de las tasas de disociación pueden, potencialmente, aclarar esta interrogante.