



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## Dark ice chemistry in interstellar clouds

Qasim, D.N.

### Citation

Qasim, D. N. (2020, June 30). *Dark ice chemistry in interstellar clouds*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/123114>

Version: 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/1887/123114>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/123114> holds various files of this Leiden University dissertation.

**Author:** Qasim, D.

**Title:** Dark ice chemistry in interstellar clouds

**Issue Date:** 2020-06-30

# Samenvatting

Tussen (inter) de sterren (stellair) bevindt zich het zogenaamde interstellair medium (ISM), dat bestaat uit zeer ijle en koude wolken met daarin stof en gas. Hoewel dit medium grotendeels uit gas bestaat, spelen vooral stofdeeltjes een belangrijke rol voor de chemische verrijking van het ISM. Het stof fungeert namelijk als een oppervlak waarop atomen en eenvoudige moleculen kunnen vastvriezen, zich voortbewegen en zelfs reacties met elkaar kunnen aangaan. Het is dus een plek waar atomen en moleculen zich verzamelen en zich kunnen treffen. Wanneer de atomen en moleculen op de stofdeeltjes met elkaar reageren komt er doorgaans een bepaalde hoeveelheid energie vrij, die wordt geabsorbeerd door het stof. Dit is een belangrijk opstapje naar de vorming van grotere moleculen, in de gasfase zorgt dit overschot aan energie namelijk dat nieuw gevormde moleculen doorgaans direct uit elkaar vallen. Het stof draagt er ook aan bij dat externe UV-straling de wolken minder binnendringt, waardoor het belang van 'donkere' of 'niet-energetische' processen (d.w.z. processen zonder 'energetische' deeltjes) toeneemt in de vorming van ijsmoleculen. Wanneer de wolk onder zijn eigen zwaartekracht ineen stort om een jong stellair object (JSO) te vormen, veroorzaakt het uitgestraalde UV-licht een rijke chemie in het ijs op de stofdeeltjes die grotendeels wordt beheerst door 'energetische' processen, zoals onderzocht in tal van observationele onderzoeken, laboratoriumexperimenten en computationele simulaties.

Dit proefschrift richt zich op de 'donkere' ijschemie, die in de literatuur minder aandacht heeft gekregen dan de ijschemie met 'energetische' processen, maar even belangrijk is voor het begrijpen van de chemische inventaris van interstellair wolken. De vorming en vormings-parameters van eenvoudige en complexe organische moleculen (COMs) door middel van 'niet-energetische' processen zijn experimenteel onderzocht en aangevuld met kwantumchemische berekeningen. De conclusies van de experimentele studies zijn van belang voor astronomische waarnemingen van zowel gasfase- als ijsmoleculen.

## **'Niet-energetische' en 'energetische' processen in het ijs van interstellair wolken**

Aan de randen van interstellair wolken, waar een visuele extinctie ( $A_V$ ) is van net onder de 1,6 mag, is de dichtheid van moleculair waterstof relatief laag ( $\sim 10^3 \text{ cm}^{-3}$ ). Er zijn externe UV-fotonen aanwezig die de fotodesorptie veroorzaken van bepaalde moleculen, zoals koolmonoxide (CO), vanaf het oppervlak van ijzige stofdeeltjes met temperaturen van  $\sim 10\text{-}20 \text{ K}$ . De dichtheid is echter hoog genoeg om moleculen in de gasfase enigszins te beschermen tegen 'energetische' deeltjes, zodat verdere ionisatie van moleculen in de gasfase wordt tegengehouden. De geïoniseerde atomen die aanwezig zijn, zullen recombineren (d.w.z. positieve ionen combineren met elektronen of negatieve ionen) om neu-

trale atomen te vormen, zoals C, H, N en O. Deze eenvoudige atomen kunnen het oppervlak van stofdeeltjes raken en blijven plakken, om vervolgens te reageren en moleculen zoals water ( $\text{H}_2\text{O}$ ), ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) en methaan ( $\text{CH}_4$ ) te vormen. Er wordt een dun ijslaagje gevormd, waarbij water het meest voorkomende molecuul in dit ijs is. Hoewel waarnemingen dit nog niet laten zien, tonen recente laboratoriumexperimenten aan dat COMs ook kunnen worden gevormd in deze  $\text{H}_2\text{O}$ -rijke ijsfase. Zo wordt in dit proefschrift de vorming van aldehyden en alcoholen gepresenteerd. Koolstofhoudende deeltjes kunnen koolwaterstoffen bevatten zoals propyn en acetyleen. Deze moleculen kunnen bijna barriere reageren met nabijgelegen OH-radicalen om bijvoorbeeld aldehyden en alcoholen te vormen.

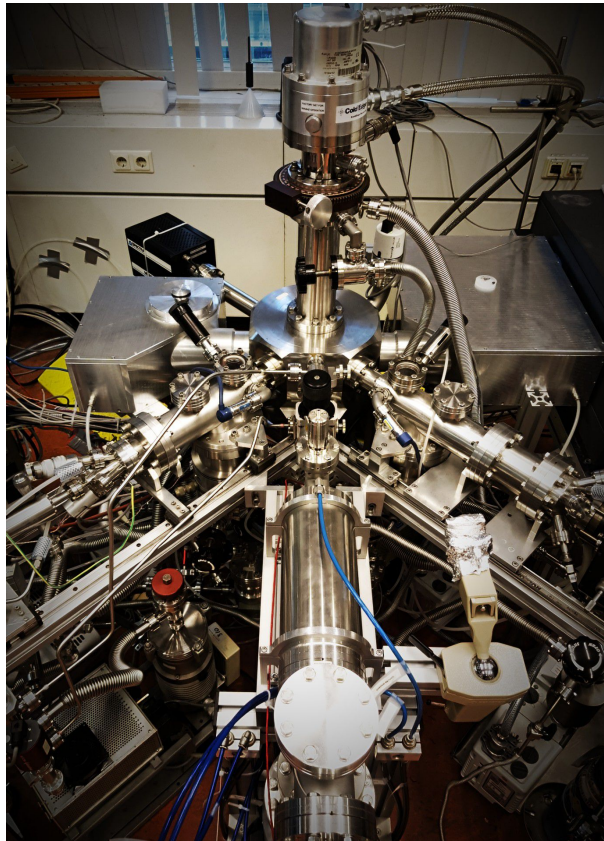
Dieper in de wolk ( $A_V > 9$  mag), is de dichtheid meerdere ordes van grootte hoger ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ), waardoor de externe UV-straling goed geblokkeerd wordt. Dit veroorzaakt ook een verdere daling van de temperatuur naar ongeveer 10 K. Dit is de periode waarin de 'donkere' ijschemie grotendeels aan bod komt, omdat bepaalde 'energetische' deeltjes niet direct beschikbaar zijn om chemische reacties te induceren. Veel van de resterende koolstof atomen in de gasfase worden door zuurstof atomen gebruikt om CO te vormen. Deze CO bevriest bovenop het  $\text{H}_2\text{O}$ -rijke ijs en wordt vervolgens gehydrogeneerd om moleculen zoals  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , glycolaldehyde, ethyleenglycol en methylformiaat te vormen. Recente laboratoriumexperimenten van onze groep hebben ook aangetoond dat er biologisch relevante moleculen kunnen worden gevormd, zoals glycerol. In het moderne leven bestaan celmembranen uit glycerofosfolipiden, die glycerolmoleculen bevatten. Deze 'donkere' en 'niet-energetische' chemie kan dus leiden tot de vorming van eenvoudige, complexe en biologisch relevante organische moleculen.

Uiteindelijk zal de wolk onder zijn eigen zwaartekracht ineenstorten, waardoor de dichtheid en temperatuur toenemen. Er ontstaat een JSO die straling gaat uitzenden, welke de in de 'donkere' periode gevormde moleculen in het ijs op de stofdeeltjes, chemisch verder kan gaan veranderen. Laboratoriumexperimenten hebben aangetoond dat door straling veroorzaakte processen naast eenvoudige moleculen ook residuen produceren die bestaan uit polymeren en aminozuren.

## **Experimentele simulaties van 'donkere' ijs chemie met SURFRESIDE<sup>3</sup>**

Alle experimenten in dit proefschrift zijn uitgevoerd met een unieke cryogene ultrahoge vacuümopstelling, SURFace REaction SIMulation DEvice (SURFRESIDE), die is uitgerust met drie atomaire bundellijnen en twee gas depositie lijnen, om reacties in de vastestofchemie te bestuderen. Een foto van de opstelling is te zien in Figuur 1 en op de omslag van dit proefschrift. SURFRESIDE wordt al meer dan een decennium gebruikt om de 'niet-energetische' processen te bestuderen die plaatsvinden op de ijsdeeltjes van dichte interstellaire wolken. Details over de vorming van eenvoudige hydriden (bijv.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  en  $\text{CH}_4$ ) en COMs (bijv. glycolaldehyde, glycerol en propanal) zijn onderzocht, voorname-

lijk op 10-20 K oppervlakken die gekoeld worden met een helium cryostaat. De componenten van de opstelling worden beschreven in de onderstaande tekst.



Figuur 1: Een foto van SURFRESIDE<sup>3</sup>.

De drie atomaire bundellijnen zijn gezamenlijk in staat om C-, H/D-, O- en N-atomen te produceren, en daarnaast ook moleculaire fragmenten. De nieuwste toevoeging - de atomaire koolstofbron - produceert atomaire koolstof door de verhitting van koolstofpoeder in een tantaalbuis. Deze buis wordt verwarmd tot minimaal ~2000 K om de koolstof te sublimeren. De gesublimeerde koolstof reageert met het tantaal om tantaalcarbide te vormen, dat moleculaire koolstof afbreekt, wat leidt tot de vorming van atomaire koolstof die uiteindelijk in de gasfase vrijkomt. De waterstofatoombundelbron wordt voornamelijk gebruikt om H(D)-atomen te vormen door waterstof (deuterium) moleculen thermisch te kraken met een heet filament. De microgolf-atoombundelbron maakt gebruik van het elektron-cyclotron-resonantie-effect om elektronen te creëren met voldoende kinetische energie om moleculen in atomen en moleculaire fragmenten (zoals N, O, OH, NH<sub>x</sub>, enzovoort) op te splitsen. Door de afwezigheid van een filament in de microgolf-atoombundelbron kunnen reactieve moleculen, zoals zuurstof, op een experimenteel gemakkelijkere manier worden gedissocieerd. Voor de depositie van stabiele moleculen worden twee aparte depositie lijnen

(die beiden gepompt worden door een turbomoleculaire pomp) gebruikt om gasen in de hoofdkamer van SURFRESIDE<sup>3</sup> over te brengen.

Twee analytische technieken worden gezamenlijk gebruikt om de reactieve tussenproducten en gevormde producten te onderzoeken: reflectie-absorptie infraroodspectroscopie (RAIRS) en temperatuurgeprogrammeerde desorptie - quadrupool massaspectrometrie (TPD-QMS). Met RAIRS worden de karakteristieke vibraties van de functionele groepen van ijsmoleculen onderzocht. Deze methode maakt *in situ* waarnemingen mogelijk, maar heeft het nadeel dat karakteristieke trillingen typisch brede spectra vertonen en niet geheel uniek zijn. TPD-QMS is de techniek met hogere gevoeligheid waarmee het mogelijk is de verschillende moleculen die worden gevormd effectiever te onderscheiden. TPD-QMS is echter een *ex situ* techniek omdat het de sublimatie van het ijs vereist, daarbij is het ook geen ideale methode om reactieve tussenproducten te onderzoeken. De combinatie van RAIRS en TPD-QMS om de ijschemie te begrijpen is echter krachtig, omdat bijvoorbeeld het gelijktijdig verdwijnen van karakteristieke trilling signalen en de daaropvolgende stijging van desorptie QMS signalen kan worden gebruikt voor een eenduidige analyse. Aanvullende spectroscopische en massaspectrometrische informatie kunnen worden verkregen door isotopisch verrijkte precursor moleculen te gebruiken.

## **Niet-energetische vorming van eenvoudige moleculen: CH<sub>4</sub>, HCOOH en CO<sub>2</sub>**

CH<sub>4</sub> staat in de top zes van meest voorkomende ijsmoleculen die kunnen worden gedetecteerd in de buurt van jonge stellaire objecten. Observatieel onderzoek van CH<sub>4</sub>-ijs laat zien dat de gedetecteerde CH<sub>4</sub> naar alle waarschijnlijkheid wordt gevormd door de hydrogenering van C-atomen in H<sub>2</sub>O-rijk ijs. Deze route wordt ook gebruikt in sommige astrochemische modellen, ondanks dat er nog geen experimentele bevestiging van deze route is gerapporteerd. In dit proefschrift wordt experimenteel aangetoond dat CH<sub>4</sub> kan worden gevormd door de opeenvolgende hydrogenering van C-atomen en gehydrogeneerde reactie producten in H<sub>2</sub>O-rijk ijs. Aanvullende details over de CH<sub>4</sub>-vormings route worden ook besproken: 1) De vormingssnelheid van CH<sub>4</sub> is tweemaal zo hoog in een H<sub>2</sub>O-rijk ijs in vergelijking met een ijs zonder H<sub>2</sub>O. Dit komt onder andere door de gemiddeld langere verblijftijd van waterstof in H<sub>2</sub>O-ijs. 2) Onder onze laboratoriumomstandigheden lijken de concurrerende abstractiereacties niet te domineren. CH<sub>n</sub>-radicalen reageren gemakkelijk met H, aangezien CH<sub>n</sub>-radicalen noch hun recombinatieproducten worden waargenomen. Dit impliceert dat het H-additie-pad om CH<sub>4</sub> te vormen het H-abstractie-pad domineert, in ieder geval voor de onderzochte omstandigheden. Omdat CH<sub>4</sub> ijs het beste kan worden waargenomen met ruimtetelescopen vanwege het ontbreken van interferentie met tellurische verontreiniging, zal de verwachte James Webb-ruimtetelescoop (JWST) een veelbelovend instrument zijn om CH<sub>4</sub>-ijs te onderzoeken. De hoge gevoeligheid in het mid-infrarood zal ook directe waarneming van CH<sub>4</sub> in het H<sub>2</sub>O-rijke ijs mogelijk maken.

Meerdere onderzoeken erkennen dat HCOOH-ijs en CO<sub>2</sub>-ijs beiden grotendeels worden gevormd in de H<sub>2</sub>O-rijke ijsfase. Toch blijkt uit observaties van CO<sub>2</sub>-ijs dat een kleine fractie (~1/3) van het ijs wordt gedetecteerd in een CO-omgeving. In dit proefschrift wordt de experimentele vorming van zowel HCOOH- als CO<sub>2</sub>-ijs, beginnend vanaf H<sub>2</sub>CO, verkend. Aangezien H<sub>2</sub>CO een product is van CO-hydrogenering, ondersteunt dit onderzoek het idee dat CO<sub>2</sub> en HCOOH ook gevormd worden in de CO-rijke ijsfase. Door de experimentele resultaten te combineren met kwantumchemische berekeningen uit de literatuur, is gebleken dat HOCO- en HCO-tussenproducten verantwoordelijk zijn voor de vorming van HCOOH, en dat CO<sub>2</sub> voornamelijk wordt gevormd uit HOCO. Aangezien HCOOH nog niet eenduidig is gedetecteerd in interstellair ijs, biedt deze studie meer inzicht op de aanwezigheid van HCOOH in het ijs in interstellaire wolken, aangezien HCOOH-ijs meer zou moeten voorkomen dan eerder werd gedacht. Toekomstige observationele zoektochten naar 'niet-energetisch' gevormd HCOOH, moeten zich daarom richten op plekken waar H<sub>2</sub>CO nog niet volledig is geconverteerd naar CH<sub>3</sub>OH.

## Het CH<sub>3</sub>OH-ijs dilemma in interstellaire wolken

Het vaste-stof CO-hydrogeneringspad wordt beschouwd als het dominante pad naar CH<sub>3</sub>OH (ijs- en gasfase) in interstellaire wolken. Maar is dit scenario werkelijk uniform in alle interstellaire wolken? Waarnemingen van CH<sub>3</sub>OH-ijs in dergelijke wolken laten zien dat de bovengrenzen van CH<sub>3</sub>OH ten minste een factor 3 lager zijn dan CH<sub>3</sub>OH-ijs detecties bij hoge visuele extincties (d.w.z. op wolk-dieptes waar CH<sub>3</sub>OH voldoende zou moeten worden gevormd). Merk echter op dat een hoge visuele extinctie niet noodzakelijkerwijs een hoge dichtheid betekent, wat de CH<sub>3</sub>OH-vorming zou beïnvloeden. Dit geeft aan dat CH<sub>3</sub>OH-ijs in sommige wolken niet effectief wordt gevormd door het CO-hydrogeneringspad. In plaats daarvan is het mogelijk dat CH<sub>3</sub>OH wordt gevormd door minder efficiënte reacties, zoals de CH<sub>4</sub> + OH-route. Deze route wordt ondersteund door hier gepresenteerde laboratoriumexperimenten. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de CH<sub>4</sub> + OH-reactieroute ongeveer 20 keer minder efficiënt is dan de CO + H-route om CH<sub>3</sub>OH te vormen. Als interstellair CH<sub>3</sub>OH-ijs ook kan worden gevormd uit CH<sub>4</sub>, kan CH<sub>3</sub>OH eerder worden gevormd dan tot dusver is aangenomen. Het hier gepresenteerde onderzoek laat zien dat CH<sub>3</sub>OH gevormd wordt bij  $A_V \sim 9 \pm 3$  mag, hetgeen dus na H<sub>2</sub>O vorming is ( $A_V \sim 2$  mag) en na de "sterke" CO-accretie ( $A_V \sim 3$  mag). Merk op dat de  $A_V$  waarde voor CH<sub>3</sub>OH-ijs vorming slechts gebaseerd is op 7 detecties. Op basis van deze waarden mag worden aangenomen dat de aanzet van CH<sub>3</sub>OH-vorming op zijn minst moet worden verlaagd tot het moment waarop CO effectief vastvriest op stofdeeltjes.

Een observationele vervolgstudie van CH<sub>3</sub>OH-ijs wordt gepresenteerd in dit proefschrift, dat een extra ijsdetectie en een grotere hoeveelheid van CH<sub>3</sub>OH-bovengrenzen omvat, gemeten over een bereik van  $A_V$ -waarden (totaal  $A_V = 5,1-46$  mags). Een nieuwe drempelwaarde voor de vorming van CH<sub>3</sub>OH-ijs van  $A_V = 7 \pm 4$  mag is gevonden; er zijn duidelijk meer waarnemingen van CH<sub>3</sub>OH-ijs nodig om een preciezere uitspraak te kunnen doen. De gevonden bovengren-

zen liggen nog steeds ver onder de detecties bij hoge  $A_V$ , wat eerder werk, dat concludeert dat  $\text{CH}_3\text{OH}$ -ijs inderdaad in sommige wolken ontbreekt, bevestigt. Om dit raadselachtige  $\text{CH}_3\text{OH}$ -ijs dilemma in interstellaire wolken beter te begrijpen, is een faciliteit zoals de JWST gewenst om de volgende redenen: 1) De gevoeligheid van de JWST in het mid-infrarood voor de band van  $3,53 \mu\text{m}$  ( $S/N \sim 100$ ) en de afwezigheid van tellurische lijnen is ideaal om  $\text{CH}_3\text{OH}$ -ijs te onderzoeken. 2) Het in kaart brengen van ijs, wat inhoudt dat een groot aantal zichtlijnen gelijktijdig kan worden geobserveerd op een breed scala van  $A_V$ , zal naar verwachting een grotere steekproef van  $\text{CH}_3\text{OH}$ -ijsdetecties opleveren.  $\text{CH}_3\text{OH}$ -voorlopers, zoals  $\text{CH}_4$  en  $\text{CO}$ , kunnen naast  $\text{CH}_3\text{OH}$  in kaart worden gebracht om potentiële trends tussen de precursors en de producten in verschillende wolken te observeren. Als de dichtheid inderdaad laag is bij hoge  $A_V$  voor bepaalde wolken, zal de  $\text{CO}:\text{CH}_3\text{OH}$ -verhouding hierdoor worden beïnvloed, omdat minder  $\text{CO}$  vastvriest. Ook de hogere temperatuur in minder dichte gebieden zal de hydrogeneringssnelheid verlagen van  $\text{CO}$  om  $\text{CH}_3\text{OH}$  te vormen.

## **Niet-energetische vorming van complexe moleculen in het ijs: alcoholen en aldehyden**

Bij een temperatuur van 10 K, onder ultrahoge vacuüm omstandigheden wordt door experimentele metingen, aangevuld met theoretische berekeningen, aangetoond dat verschillende COMs 'niet-energetisch' kunnen worden gevormd (d.w.z. COMs kunnen worden gevormd door 'donkere' ijschemie op interstellaire stofdeeltjes, ervan uitgaande dat de initiële ingrediënten beschikbaar zijn). Als koolwaterstofradicalen aanwezig zijn op / in  $\text{CO}$ -rijk ijs, dan zouden ze gemakkelijk moeten reageren met  $\text{CO}$ -hydrogenering producten om propanal (aldehyde) en 1-propanol (alcohol) te vormen. In de experimentele onderzoeken wordt propanal gevormd door de barriërevrije recombinitie van  $\text{HCO}$  en  $\text{H}_2\text{CCH}/\text{H}_3\text{CCH}_2$ -radicalen. 1-propanol wordt gevormd door de hydrogenering van propanal, wat wel met een barrière gepaard gaat. De exacte grenswaarde moet nog worden onderzocht door middel van computationele berekeningen, maar de waarde zal naar verwachting niet lager zijn dan 2560 K, wat aanduidt dat andere routes effectiever kunnen zijn voor de vorming van propanol. In dit proefschrift wordt inderdaad ook aangetoond dat een verscheidenheid aan 3-koolstof COMs, waaronder 1-propanol, kan worden gevormd uitgaande van de bijna barriërevrije reactie van propyn / propene en  $\text{OH}$ -radicalen. De vorming van 3-koolstofalcoholen kan mogelijk worden uitgebreid tot de vorming van grotere, meer astrobiologisch relevante moleculen, zoals vetalcoholen, die mogelijk deel uitmaakten van het primitieve materiaal dat belangrijk is voor het leven op de vroege aarde.

In essentie maakt dit proefschrift gebruik van experimentele technieken van de vastestofchemie om de details van de vorming van eenvoudige en complexe (organische) moleculen op ijzige interstellaire stofdeeltjes te ontrafelen. In het bijzonder wordt de studie van dergelijke moleculen door middel van 'donkere' of 'niet-energetische' ijschemie onderzocht om de chemische inventarisatie aan het beginpunt van ijsgroei in interstellaire wolken beter te begrijpen. Kwan-



tumchemische berekeningen zijn uitgevoerd om de experimentele resultaten beter te begrijpen en ook om de astrochemische relevantie van bepaalde bestudeerde vormingsroutes in kaart te brengen. Daarnaast worden de resultaten van een observationele studie gepresenteerd, die verband houdt met experimentele en computationele bevindingen om bepaalde vaste stof processen in interstellair ijs te begrijpen. Zodra de JWST is gelanceerd en operationeel is, zal dit proefschrift direct van toepassing zijn op observationele onderzoeken van zowel eenvoudige als complexe moleculen in tal van interstellaire wolken.

