



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Laboratory studies of water ice in space : optical and photochemical properties

Kofman, V.

Citation

Kofman, V. (2019, June 19). *Laboratory studies of water ice in space : optical and photochemical properties*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/74048>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Leiden University Non-exclusive license](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/74048>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/74048> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Kofman, V.

Title: Laboratory studies of water ice in space : optical and photochemical properties

Issue Date: 2019-06-19

Nederlandse samenvatting

Hoewel een blik op de nachtelijke hemel doet vermoeden dat zich tussen ons en de sterren – de interstellaire ruimte – vrijwel niets bevindt, zijn daar wel degelijk aanzienlijke hoeveelheden atomen, moleculen en stofdeeltjes aanwezig. Het voornaamste deel van de materie in de interstellaire ruimte bestaat uit moleculair waterstof en atomair helium. Slechts ongeveer 1% van de massa bestaat uit zwaardere atomen, vooral koolstof, stikstof, zuurstof, silicium, zwavel, en ijzer, gevormd tijdens de kernfusie processen van eerdere generaties sterren. Vanuit een chemisch perspectief zijn juist die zwaardere atomen erg interessant, omdat deze in staat zijn om meerdere bindingen aan te gaan en op die manier grotere moleculen te vormen, waaronder ook organische moleculen. Inmiddels zijn er meer dan tweehonderd verschillende moleculen gevonden in het interstellaire medium; klein en groot, stabiel en reactief. Het merendeel van deze moleculen bestaat uit zwaardere atomen, wel of niet in combinatie met waterstof, en bevindt zich vooral in dichte of donkere moleculaire wolken, waar ook nieuwe sterren en planeten ontstaan. Naast stoffen in de gasfase bevatten deze wolken ook stofdeeltjes, zoals silicaten en roetachtige koolstof deeltjes. De stofdeeltjes spelen een erg belangrijke rol omdat ze hoog energetisch licht absorberen, met als resultaat dat ze de materie dieper in de wolk voor straling afschermen. Hierdoor is het mogelijk dat moleculen vormen met bindingen die niet stabiel zouden zijn in omgevingen waar wel veel straling voorkomt. Deze afscherming zorgt er ook voor dat meer naar het centrum van de wolk de temperatuur daalt tot rond de 15 Kelvin (-258 °C). Bij deze temperaturen vriezen praktisch alle moleculen vast op de aanwezige stofdeeltjes, met als resultaat de vorming van laagjes interstellair ijs. Deze ijzige stofdeeltjes blijken een belangrijke rol te spelen in de chemie van het interstellaire medium en zijn het onderwerp van dit proefschrift.

Een groot deel van de moleculen dat gevonden is in de ruimte, kan niet gevormd worden via gasfase reacties, omdat zelfs in de dichte moleculaire wolken de dichtheid veel te laag is voor voldoende botsingen in de gasfase. Een efficiënt alternatief om toch nieuwe moleculen te vormen voor deze lage dichtheid is in de vaste fase op de ijzige stofdeeltjes. De rol die de ijslagen

hierbij spelen is tweevoudig. De ijslagen bieden een reservoir voor de verschillende atomen en moleculen, waardoor de kans dat deeltjes zich door middel van diffusie kunnen treffen aanzienlijk groter wordt. Daarnaast kunnen ijzige stofdeeltjes de energie absorberen die vrijkomt bij de vorming van moleculaire bindingen, wat de reactieproducten stabiliseert. Ondanks de afscherming door stofdeeltjes, is ook diep in de moleculaire wolken een continue bron van energetische straling aanwezig: kosmische straling. Deze kosmische straling kan H_2 ioniseren, waardoor licht gegenereerd wordt in het vacuüm ultraviolette deel van het elektromagnetisch spectrum (licht met golflengten tussen de 121 en 200 nm). Dit vacuüm ultraviolet licht speelt een belangrijke rol in de chemische processen die plaats vinden op de ijzige stofdeeltjes. Wanneer een donkere interstellaire wolk onder zijn eigen gewicht in elkaar stort, wordt de dichtheid hoger, en uiteindelijk resulteert dit in de vorming van een jonge ster. Een deel van het chemisch verrijkte materiaal eindigt niet in de ster, maar in een schijf er om heen; dit is het materiaal waaruit planeten, manen en ook andere hemellichamen zoals kometen ontstaan. Op het moment dat de ster gaat stralen, worden de ijzige stofdeeltjes wederom bestraald, nu met licht, waardoor foto-geïnduceerde reacties kunnen plaatsvinden. Ijscomponenten kunnen uit het ijs verdampen, en bestaande chemische bindingen kunnen vervolgens worden verbroken door de UV straling. Uit de nieuw gevormde fragmenten kunnen dan weer nieuwe en mogelijk complexere moleculen ontstaan.

Een bepaalde groep van deze moleculen verdient speciale aandacht, omdat deze wellicht een belangrijke rol hebben gespeeld bij het ontstaan van het leven: de prebiotische moleculen. Laboratorium astrofysisch onderzoek heeft aangetoond dat prebiotische moleculen kunnen ontstaan onder de condities in moleculaire wolken. Gezien dit chemisch verrijkte materiaal ook eindigt als materiaal waaruit planeten ontstaan, is de samenstelling van het ijs op de stofdeeltjes erg interessant voor ons begrip van het ontstaan van het leven hier op aarde, en mogelijk ook op andere locaties.

Naast de prebiotische moleculen zijn de polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAKs) erg interessant voor ons begrip van de chemie van het universum. Er wordt gedacht dat ongeveer 10% van alle koolstof voorkomt in de vorm van PAKs, en dat deze PAKs een belangrijke rol spelen in de fysische en chemische processen in de ruimte. Voorbeelden hiervan zijn: 1) de absorptie van hoog energetische straling, wat leidt tot lokale opwarming, of 2) als katalysator in de vorming van moleculair waterstof. Gezien de lage temperaturen in moleculaire wolken is het te verwachten dat de PAKs daar ook in ijslagen terecht komen, blootgesteld worden aan de vacuüm ultraviolette straling, en dus bijdragen aan de chemische processen in het ijs.

Het bestuderen van de ijslagen op interstellaire stofdeeltjes wordt gedaan door met infraroodtelescopen naar de donkere wolken te kijken. Hierbij dienen achterliggende sterren als lichtbron. Moleculen en stofdeeltjes in de wolk absorberen allemaal een eigen, specifiek deel van het sterlicht. Onze atmosfeer absorbeert veel straling in het infrarood, de reden waarom observaties van interstellair ijs voornamelijk vanuit de ruimte gedaan worden. Op deze manier zijn er meer dan tien verschillende moleculen in het ijs geïdentificeerd, met als voornaamste component water, en daarna koolstofdioxide en koolstofmonoxide. Naast astronomische waarnemingen, zijn laboratorium simulaties van interstellair ijs cruciaal voor ons begrip van de processen die in het ijs plaatsvinden. De chemische evolutie van interstellair ijs kan gesimuleerd worden door ijsmengsels bloot te stellen aan vergelijkbare stralingsbronnen waar materie in de ruimte onderhevig aan is. Daarnaast zijn de astronomische waarnemingen niet goed te begrijpen zonder referentie spectra die gemeten worden in het laboratorium.

In dit proefschrift wordt de rol van water als de hoofdcomponent van interstellair ijs in het laboratorium bestudeerd. Hierbij heb ik gekeken naar het effect van waterijs onder verschillende vormen van straling in het ultraviolet-zichtbare deel van het elektromagnetische spectrum. Gezien straling in dit golflengtegebied veel voorkomt in zowel donkere wolken (in het vacuüm ultraviolet) als in zonnestelsels, is een goed begrip van de interactie van waterijs met dit licht van groot belang. Licht met golflengten korter dan ongeveer 160 nm is energetisch genoeg om water te fragmenteren, met als gevolg chemisch erg reactieve fragmenten. In het ultraviolet-zichtbare deel van het spectrum, licht met golflengtes tussen de 200 en 750 nm, reageert water zelf niet, maar het ultraviolette deel is energetisch genoeg om veel moleculaire bindingen te verbreken, zeker als het gaat over complexere, grotere (prebiotische) moleculen. De voortplanting van dit licht door waterijs is dus belangrijk voor het lot van onder andere de prebiotische moleculen.

In Hoofdstuk 2 beschrijf ik de experimentele opstelling die voor het onderzoek in dit proefschrift is gebruikt, de procedure om het ijs te maken, en de analysemethodes in detail. Door op een gecontroleerde manier gas te lekken in een vacuüm opstelling, kunnen interstellaire ijs analogen gemaakt worden op een koud (~ 10 K) venster. Door tegelijkertijd met de ijsgroei prebiotische moleculen of PAKs te vervluchtigen in een interne oven kunnen deze in het ijs gemengd worden. Het venster is transparant en het ijs kan in de opstelling gelijktijdig in het ultraviolet-zichtbare en infrarode deel van het spectrum geanalyseerd worden, eventueel met gelijktijdige bestraling in het vacuüm ultraviolet.

In Hoofdstuk 3 leg ik een nieuwe methode uit, die ik heb ontwikkeld om de brekingsindex van waterijs te bepalen. Met behulp van deze methode wordt zowel amorf als kristallijn ijs bestudeerd, en zijn voor het eerst hoge-resolutie optische constanten beschikbaar voor waterijs in het ultraviolet-optische deel van het spectrum. In amorf ijs is geen regelmatige kristalstructuur aanwezig, en bovendien varieert de dichtheid met temperatuur. In de ruimte is voornamelijk amorf waterijs aanwezig, omdat over het algemeen de temperatuur te laag is zijn om watermoleculen te laten kristalliseren. Doordat ik de ijsexperimenten voor verschillende temperaturen en golflengtes heb uitgevoerd, is het mogelijk om een algemene formule op te stellen die de brekingsindex van waterijs geeft als functie van de golflengte en de dichtheid van het ijs. Deze formule geldt zowel voor amorf- als kristallijnijs, die beide in dit hoofdstuk worden besproken.

In Hoofdstuk 4 bestudeer ik de PAK trifenyleen in water- en argonijs in het optische gebied. Trifenyleen heb ik blootgesteld aan vacuüm ultraviolette straling, hetgeen resulteert in ionisatie en een volledig ander optisch spectrum. Gezien het feit dat PAKs buitengewoon stabiel zijn als ionen in ijs, wordt gedacht dat deze ionen mogelijk waar te nemen zijn in de vaste fase in de ruimte. Daarnaast heb ik de absorptie van het ion van trifenyleen vergeleken met de absorptie van een stofwolk in het interstellair medium, waarin veel absorpties van tot op heden onbekende gassen gezien wordt. Hoewel ik geen direct uitsluitsel kan geven over de mogelijke aanwezigheid van trifenyleen in de ruimte, bieden de gepresenteerde data wel het gereedschap om in de toekomst naar dit molecuul te gaan zoeken, bijvoorbeeld met de nieuwe generatie optische telescopen. Trifenyleen is een geschikte kandidaat voor onderzoek naar het optische spectrum van een PAK ion in de gasfase.

In Hoofdstuk 5 analyseer ik de rol van waterijs in de fotodestructie en fotochemie van het aminozuur glycine. Hiervoor heb ik glycine gemengd in waterijs, en de fotochemische reacties geanalyseerd voor een aantal verschillende ijsdikten. De diepte tot waar vacuüm ultraviolet fotonen door kunnen dringen in het waterijs heb ik op deze manier bepaald, en dit blijkt aanzienlijk dieper te zijn dan wat men zou verwachten op basis van het absorptiespectrum van water in dit spectraal gebied. Door de fotochemische reactie te volgen, zowel in waterijs als in een chemisch inert argonijs, laat ik zien dat water of fragmenten van water reageren met de afbraakproducten van glycine, en dat waterijs dus een actieve rol speelt in de fotochemie.

Concluderend draagt dit proefschrift bij aan ons begrip van water als de voornaamste component in interstellair ijs. Ik heb water bestudeerd in het hele golflengtegebied van 120 tot 750 nm. In het vacuüm ultraviolette gebied, van

120-200 nm, vindt fotochemie plaats, waarbij water afbreekt ten gevolge van de straling, en de gevormde fragmenten met componenten in het ijs reageren. Ik heb gekwantificeerd in hoeverre water als medium een beschermende werking kan hebben op de moleculen die in het waterijs zijn gemengd. In het langere golflengte gebied van 200 - 750 nm wordt water niet langer afgebroken, maar dient wel als medium voor de voortplanting van straling. Het grootste deel van de moleculen die gevonden worden in de ruimte zat op een bepaald punt vastgevroren in een waterijsrijke omgeving. Om de chemie zowel in de ruimte, als in het uiteindelijke moleculaire budget van planeten te begrijpen, is daarom het karakteriseren van de rol van water van groot belang. Waterijs blijkt een reactieve partner in fotochemische reacties, en biedt slechts deels bescherming in donkere wolken om moleculen te behoeden voor de aanwezige straling.

