



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## **The astrochemical factory: A solid base for interstellar reactions**

Ligterink, N.F.W.

### **Citation**

Ligterink, N. F. W. (2017, December 18). *The astrochemical factory: A solid base for interstellar reactions*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/58690>

Version: Not Applicable (or Unknown)

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

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/58690>

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

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/58690> holds various files of this Leiden University dissertation.

**Author:** Ligterink, N.F.W.

**Title:** The astrochemical factory: A solid base for interstellar reactions

**Issue Date:** 2017-12-18

---

# Nederlandse samenvatting

---

## Achtergrond

Sterren en planeten worden continue gevormd in de ruimte. Ze ontstaan uit lichtjaren grote wolken van gas en stof die onder hun eigen zwaartekracht in elkaar kunnen storten. Het gas in deze wolken bestaat voornamelijk uit waterstof (H en H<sub>2</sub>), maar bevat ook een fractie atomaire koolstof (C), stikstof (N) en zuurstof (O). De samenstelling van het stof is vergelijkbaar met dat van zand op aarde en bestaat vooral uit silicaten en grotere koolstofstructuren. De omstandigheden zijn extreem in dit soort wolken; lage dichtheden, intense straling en ongunstige temperaturen bemoeilijken de vorming van moleculen. Zeker complexe moleculen, bestaande uit zes of meer atomen, zijn moeilijk te vormen; kunnen kleinere moleculen nog via gasfase reacties ontstaan, voor grotere moleculen wordt dat steeds lastiger. Reacties op interstellair ijs bieden uitkomst.

Onder invloed van haar eigen zwaartekracht, zal een interstellaire wolk zich samentrekken waarbij de gas en stof dichtheden toenemen (afb. 1.1). Als deze dichtheid hoog genoeg wordt, kan de wolk zich tegen externe stralings- en warmte-bronnen afschermen. Dit heeft tot gevolg dat de temperatuur in de wolk daalt, tot wel 10 Kelvin (-263 °C). Grote hoeveelheden gas vriezen nu vast op de koude oppervlakten van stofdeeltjes en vormen zo ijsmantels. In deze moleculaire reservoirs kunnen efficiënt chemische reacties plaats vinden. Reacties met de meest voorkomende atomen, H, O, N en C, resulteren in grote hoeveelheden simpele moleculen zoals water (H<sub>2</sub>O), koolstofdioxide (CO<sub>2</sub>), methaan (CH<sub>4</sub>), ammoniak (NH<sub>3</sub>) en methanol (CH<sub>3</sub>OH). In gelijksoortige additiereacties tussen molecuulfragmenten worden vervolgens grotere moleculen gemaakt. De reacties die leiden tot grotere moleculen kunnen worden bevorderd door energie aan het ijs toe te voegen, bijvoorbeeld in de vorm van uv-straling uit het interne stralingsveld van de wolk. Laboratoriummetingen laten zien dat het mogelijk is complexe moleculen te vormen in ijs, waardoor de ijsmantels die op interstellaire stofdeeltjes vormen dus een vast onderdeel zijn van de interstellaire chemische fabriek (afb. 1.2).

In de kern van de ineenstortende wolk zal na verloop van tijd de dichtheid hoog genoeg zijn voor het ontstaan van een jonge ster. Gas en stof uit de wolk blijft neervallen op deze zogenaamde *protoster*. De energie die hierbij vrijkomt wordt uitgestraald als warmte; er vindt nog geen kernfusie plaats. Een deel van de ijzige stofdeeltjes zal direct met de straling en warmte van de jonge ster in aanraking komen. Dit heeft tot gevolg dat grote hoeveelheden ijs verdampen en het gas rond de *protoster* verrijkt wordt met complexe moleculen (afb. 1.3).

Een ander deel van de materie uit de wolk volgt een specifieke weg naar de *protoster* door een zogenaamde *protoplanetaire schijf*. Deze schijf heeft een vergelijkbare straal als ons zonnestelsel en vertoont zekere overeenkomsten met de wolk waaruit de ster geboren is: het aanwezige stof en gas hebben relatief hoge dichtheden en de binnengebieden van de schijf worden afgeschermd van

straling en warmte van de ster (afb. 1.4). Ijsmantels en de chemische complexiteit die zij bevatten kunnen intact van de wolk naar de schijf getransporteerd worden en chemische reacties kunnen hier zelfs verder gaan. Stofdeeltjes kunnen aan elkaar plakken, zeker wanneer ze zijn omgeven met een ijslaag. Dit proces leidt tot de vorming van stofkorrels en klein gruis dat steeds verder kan clusteren tot er rotsblokken en op den duur kometen en jonge planeten ontstaan (afb. 1.5). De complexe chemie die plaats vindt op de stofdeeltjes in de wolk is medebepalend voor de chemische samenstelling van kometen, planeten en planetaire atmosferen. Op deze wijze spelen reacties op interstellair stofdeeltjes uiteindelijk ook een rol bij het ontstaan van leven.

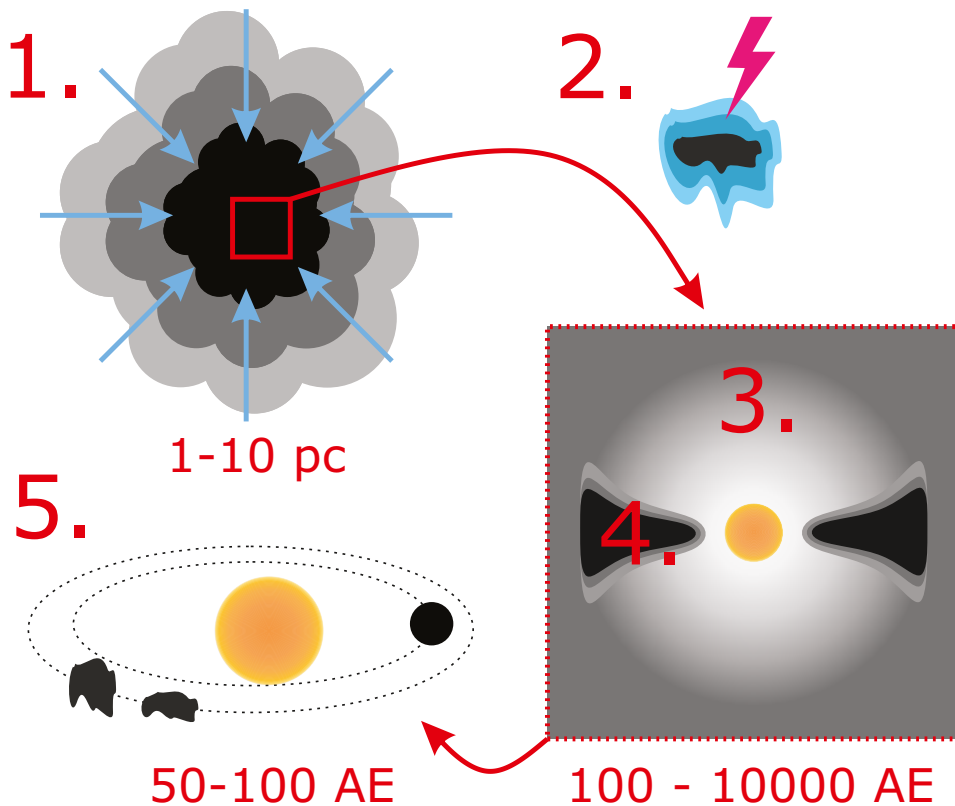
## Astrochemie

Astrochemici bestuderen de chemische en fysische processen die zich gedurende ster- en planeetvorming voordoen. Dit vakgebied steunt op drie belangrijke zuilen; astronomische waarnemingen, laboratorium experimenten en astrochemische modellen.

Met telescopen worden moleculen in de ruimte bestudeerd. Deze telescopen dekken een scala aan verschillende golflengtes af, van het diepe UV tot het verre infrarood en microgolfg gebied. Hiermee is het mogelijk om het proces van ster- en planeetvorming nauwkeurig te bestuderen door naar verschillende astronomische objecten te kijken, die zich in verschillende evolutiestadia bevinden. Het is mogelijk om complexe moleculen in de gasfase te zien en kleinere moleculen in het ijs waar te nemen. Moleculen worden overal gezien, in de grootste stervormende wolken en in *protoplanetaire schijven* waarin nieuwe planeten ontstaan. Deze waarnemingen leren ons niet alleen welke soorten moleculen er aanwezig zijn, maar leveren ook informatie over relevante fysische parameters, zoals bijvoorbeeld temperatuur en dichtheid.

Door in een experiment de moleculaire spectra te meten van vastgevroren moleculen, kunnen die moleculen aan de hand van deze “vingerafdruk” ook worden geïdentificeerd in de ruimte. Daarvoor worden de astronomische waarnemingen vergeleken met die verricht in het laboratorium. Behalve de spectroscopische eigenschappen van ijs in de ruimte, kunnen ook de moleculair dynamische (lees: chemische) eigenschappen van ijs in een laboratorium worden onderzocht. Interstellair ijsmantels worden voor precies ingestelde condities gesimuleerd om zo de reacties te bekijken die complexe moleculen vormen of de processen te bestuderen die moleculen vanuit het ijs naar de gasfase brengen.

Computermodellen knopen al deze informatie aan elkaar door reacties te simuleren onder interstellair condities en voor astronomisch lange tijdschalen. Op deze manier is het mogelijk de laboratoriumdata te verbinden met astronomische waarnemingen, waarmee het traject dat moleculen afleggen, vanaf hun vorming in een grote interstellair wolk tot aan planeten rond een jonge ster, in kaart wordt gebracht.



Afbeelding 1. Illustratie van de vorming van een planetenstelsel. Onder invloed van de zwaartekracht stort een interstellair wolk ineen (1). In de koude regio's vriezen gasmoleculen vast op stofdeeltjes, en in deze ijsmantels kunnen chemische processen plaatsvinden (2). Nadat een protoster gevormd is blijft materie neervallen op de jonge ster. Door de warmte die hierbij vrijkomt verdampen ijsmantels en komen complexe moleculen in de gasfase (3). De invallende materie vormt een *protoplanetaire schijf* rond de protoster (4), waaruit uiteindelijk kometen en planeten ontstaan (5). 1 AE is de Astronomische Eenheid, de gemiddelde afstand tussen de aarde en de zon, gedefinieerd als 149 597 870,7 km. 1 pc is een parsec, gelijk aan: 3,26 lichtjaar of 206 264,8 AE.

## Het astrochemisch gereedschap

Om deze studies mogelijk te maken zijn verschillende soorten “gereedschap” nodig. Deze paragraaf geeft een kort overzicht van de instrumenten die zijn gebruikt in dit proefschrift.

Het laboratoriumwerk is veelal uitgevoerd op de CryoPAD2 opstelling (Hoofdstuk 2), een machine die als onderdeel van dit promotieonderzoek is ontworpen en gerealiseerd. In deze opstelling wordt de leegte van het interstellair medium gesimuleerd in een vacuümkamer. Het oppervlak van interstellaire stofdeeltjes wordt nagebootst in de kamer op een met goud bedekte metalen ondergrond, die wordt gekoeld met een cryostaat tot een temperatuur van rond de 10 Kelvin. Gas wordt gecontroleerd in de kamer geleid en bevriest op dit koude oppervlak waarbij een laagje ijs ontstaat dat lijkt op interstellair ijs. Processen die in de ruimte plaatsvinden, bijvoorbeeld bestraling met licht van het interstellair stralingsveld, worden nagebootst door het ijs met uv-licht te bestralen (Hoofdstuk 3). Dat proces kan bij verschillende temperaturen worden onderzocht door het ijs heel precies te verwarmen. De uitwerkingen op de samenstelling van het ijs worden vervolgens bestudeerd met infraroodspectroscopie en massa spectrometrie.

Astronomische waarnemingen in dit proefschrift zijn uitgevoerd met verschillende telescopen. De *James Clerk Maxwell Telescope* (JCMT) en de *Atacama Large Millimeter/submillimeter Array* (ALMA) “zoeken” naar moleculen op frequenties in het microgolf regime. Op deze golflengtes bevinden zich de unieke rotationele overgangen van vele moleculen en deze telescopen zijn dus uitermate geschikt om te zoeken naar de “vingerafdrukken” van moleculen om zo de interstellaire chemie in kaart te brengen. Vooral de “astrochemie machine” ALMA is speciaal op dit gebied: vanwege haar hoge gevoeligheid en hoekoplossend vermogen kunnen moleculen die voorkomen in lage concentraties met ongekende scherpte op de schaal van ons zonnestelsel rond sterren bestudeerd worden.

## De conclusies van dit proefschrift

In dit proefschrift worden een aantal vragen die astrochemici bezig houden behandeld. Met laboratoriumwerk en telescoopwaarnemingen is vooral de vorming van biologisch relevante moleculen onderzocht. In het volgende overzicht worden de belangrijkste conclusies van ieder hoofdstuk kort samengevat.

Hoofdstuk 4 onderzoekt het *co – desorptie* mechanisme om het transport van methanol naar de gasfase op lage temperaturen te verklaren. Door verwarming verdampt methanol rond de 100 Kelvin in het interstellair medium, maar uit waarnemingen is gebleken dat methanol aanwezig is in gebieden waar de temperatuur hier ver beneden ligt. In het *co – desorptie* mechanisme wordt gebruik gemaakt van een tweede molecuul dat op een lagere temperatuur verdampt en gedurende het verdampen methanol “meesleept” naar de gasfase. Specifiek wordt gekeken naar de interstellaire ijs componenten CO and CH<sub>4</sub>,

die beide rond de 20 Kelvin verdampen. In experimenten was het niet mogelijk om aan te tonen dat deze twee moleculen methanol kunnen laten *co – desorberen*. Het was wel mogelijk een bovenwaarde voor dit proces te bepalen en wanneer deze limiet wordt gebruikt in chemische modellen blijkt het alsnog mogelijk om aanzienlijke hoeveelheden methanol in het gas te krijgen. *Co – desorptie* van methanol kan dus een efficiënt mechanisme zijn, maar gevoeligere experimentele technieken zijn nodig om de bovenwaarde die nu is bepaald verder te reduceren.

In Hoofdstuk 5 wordt de vibrationele spectroscopie van drie belangrijke complex organische moleculen, acetaldehyde ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), ethanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) en dimethylether ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ), in ijs beschreven. Deze data zijn nodig om waarnemingen van interstellair ijs met de *James Webb Space Telescope* te analyseren. Tot nu toe heeft de nadruk van interstellaire ijswaarnemingen vooral op kleinere moleculen gelegen. Met de data in dit hoofdstuk kan bepaald worden of deze complexe organische moleculen zich in de ijsmantels op stofdeeltjes bevinden en in welke hoeveelheden. Ook zal het mogelijk zijn te onderzoeken met welke andere moleculen ze zijn gemengd. Dit levert waardevolle informatie over mogelijke reactieschemas.

Het giftige, maar ook biologisch belangrijke molecuul methylisocyanat ( $\text{CH}_3\text{NCO}$ ) is het onderwerp van Hoofdstuk 6. Aan de hand van ALMA data wordt de eerste gasfasedetectie gepresenteerd van  $\text{CH}_3\text{NCO}$  rond een *protoster*, genaamd IRAS 16293–2422, die grote gelijkenis vertoont met onze eigen zon. Deze waarneming maakt het aannemelijk dat dit molecuul ook aanwezig was toen ons eigen zonnestelsel gevormd werd. In het laboratorium is aangetoond dat  $\text{CH}_3\text{NCO}$  gevormd kan worden via reacties tussen de simpele en interstellair relevante ijscomponenten methaan ( $\text{CH}_4$ ) en isocyaanzuur ( $\text{HNCO}$ ).

Hoofdstuk 7 is gerelateerd aan Hoofdstuk 6 en richt zich op zogenaamde amide-dragende moleculen die ontstaan uit dezelfde ingrediënten als waaruit  $\text{CH}_3\text{NCO}$  gevormd wordt. Amides zijn biologisch relevant, omdat dit type verbinding hetzelfde is waarmee aminozuren aan elkaar verbonden worden om eiwitten te vormen. Verscheidene amides zijn interstellair waargenomen, wat betekent dat de bouwblokken om eiwitten te maken een buitenaardse oorsprong kunnen hebben. Over het vormingsmechanisme en de onderlinge relatie van deze amides is echter nog weinig bekend. Met dit laboratorium werk is een netwerk van amides in kaart gebracht, waarin formamide ( $\text{NH}_2\text{CHO}$ ) en acetamide ( $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ), beiden waargenomen in de interstellaire ruimte, een belangrijk onderdeel zijn. Een analyse van de laboratorium data van deze twee moleculen en vergelijking met interstellaire waarnemingen toont aan dat beide moleculen familie van elkaar zijn en een gemeenschappelijke chemische oorsprong hebben in interstellair ijs.

In Hoofdstuk 8 wordt met JCMT waarnemingen gezocht naar het molecuul methylamine ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) rond zware *protosterren*. Dit molecuul is betrokken bij het vormingsmechanisme van aminozuren en chemische modellen voorspellen grote interstellaire hoeveelheden. Voorheen is het molecuul alleen waargenomen rond de chemisch hoog actieve *protoster* Sagittarius B2. In onze waarnemingen wordt het molecuul niet gevonden, wat vraagtekens plaatst bij de efficiëntie van methylaminevorming.

Hoofdstuk 9 bouwt voort op het vorige hoofdstuk en onderzoekt met ALMA waarnemingen de aanwezigheid van methylamine rond de jonge zon-

achtige *protoster* IRAS 16293–2422, alsook van de moleculen methanimine ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ) en hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ). Net als methylamine zijn de laatste twee moleculen betrokken in reactiemechanismen die leiden tot aminozuren. Uit de waarnemingen blijkt dat methylamine en hydroxylamine niet, of in niet meetbare hoeveelheden, aanwezig zijn rond deze ster. Dit maakt de vorming van aminozuren via deze moleculen minder waarschijnlijk. De aanwezigheid van methanimine wordt wel voor het eerst aangetoond rond dit type *protoster*, waardoor reacties met dit molecuul die leiden tot aminozuren mogelijk relevanter zijn dan tot nu toe aangenomen.

Hoofdstuk 10 koppelt interstellair gasfase waarnemingen van het molecuul waterstof bromide (HBr) met metingen in het ijs op kometen in ons zonnestelsel. Dit werk toont aan dat HBr grotendeels blijft opgesloten in de interstellair ijsmantels en uiteindelijk terecht komt in de ijslaag die zich op kometen bevindt. De aanwezigheid van het molecuul in de gasfase is laag.

Dit proefschrift draagt bij aan het in kaart brengen van de interstellair chemie. Voorheen onbekende vormingsreacties van moleculen zijn nu bekend en de aanwezigheid van biologisch relevante moleculen is aangetoond rond een jonge zon-achtige ster op de schaal van de baan van de planeet Neptunus. We hebben een beter idee welke processen plaatsvinden in stervormingsgebieden. Zo zijn we een stap dichterbij het verklaren hoe bepaalde moleculen in ons eigen zonnestelsel zijn ontstaan en mogelijk op aarde terecht gekomen, waar ze als belangrijke bouwstenen hebben bijgedragen aan de vorming van leven zoals wij dat kennen.