Universiteit
Leiden
The Netherlands

Interstellar catalysts and the PAH universe

Campisi, D.

Citation
Campisi, D. (2021, September 14). *Interstellar catalysts and the PAH universe*. Retrieved from https://hdl.handle.net/1887/3210124

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/1887/3210124

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

Cover Page

Universiteit Leiden

The handle https://hdl.handle.net/1887/3210124 holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Campisi, D.
Title: Interstellar catalysts and the PAH universe
Issue Date: 2021-09-14

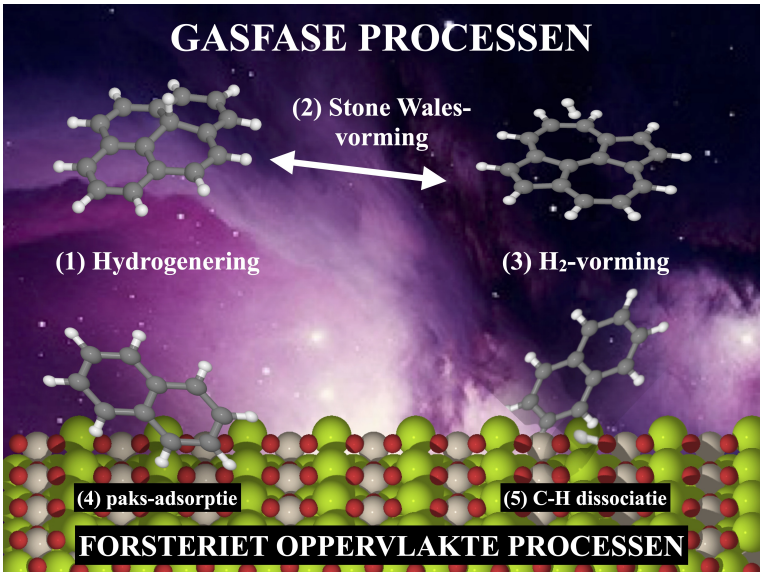
NEDERLANDSE SAMENVATTING

Ons heelal lijkt een donkere en lege ruimte. Het heelal is echter de omgeving van een verscheidenheid aan moleculen die bijdragen aan de vorming van sterrenstelsels, zonnestelsels en planeten. Moleculen die bestaan uit een koolstofskelet dat eruitziet als een honingraat (zeshoek) met waterstofatomen aan hun randen worden polycyclische aromatische koolwaterstoffen" (namelijk paks) genoemd. Paks zijn alom vertegenwoordigd in het heelal (een voorbeeld van paks worden getoond in Fig. 5.21) en slaan een belangrijk deel van het atoom koolstof (ongeveer 20 %) op. Daarnaast helpen paks om het fysische en chemische evenwicht in bepaalde delen van het heelal te bewaren. Paks worden waarschijnlijk gevormd in de omgeving van koolstofrijke sterren. Echter, toekomstig waarnemingen, experimenteel, en theoretisch onderzoek zijn nodig om paks volledig te begrijpen.

Het bestuderen van hoe moleculen reageren in het heelal is onmisbaar om belangrijke fysische en chemische processen te begrijpen, evenals hoe leven is ontstaan. De veronderstelde routes voor de vorming van organische moleculen in de ruimte zijn onderverdeeld in onderop en bovenaf benaderingen. De onderop chemie bestaat uit het bouwen van ingewikkelde moleculen beginnend met een klein molecuul of een atoom, welke een groter molecuul vormen. De bovenaf benadering bestaat uit het vormen van ingewikkelde moleculen die grote moleculen opsplitsen in kleinere. Het afbraakproces kan plaatsvinden door energetische processen zoals straling.

Ons heelal is een genadeloze omgeving waarin buitengewone fysieke omstandigheden chemische processen kunnen belemmeren.

Sommige moleculen en vaste materialen (bv. mineralen) zijn in staat om de energie van een chemische reactie te verlagen, een stof die de energie van een chemische reactie beïnvloedt wordt een katalysator genoemd en de bijbehorende chemische reactie wordt katalyse genoemd. Van paks is bekend dat ze moleculaire oppervlakken bieden (proces 1 in Fig. 5.21) waarop kleine atomen, zoals de veel voorkomende waterstofatomen, elkaar



Figuur 5.21: Schema van de chemische processen die in dit proefschrift worden bestudeerd: chemische reacties die optreden in de gasfase, van 1 tot 3, en op het forsterietoppervlak van 4 tot 5.

kunnen tegenkomen en reageren tot waterstofmoleculen (proces 3 in Fig. 5.21). Zonder de aanwezigheid van paks of stofkorrels wordt de vorming van waterstofmoleculen ernstig belemmerd. Paks zijn betere katalysatoren dan stofkorrels en kunnen daardoor efficienter waterstof vormen. In sommige gebieden van het interstellair medium (ism) (nl. de materie en energie tussen de sterren), zoals de zogenaamde foto-dissociatiegebieden, staat de aanwezigheid van sterke stralingsvelden de vorming van moleculen helemaal niet toe.

Het is nog steeds niet duidelijk hoe moleculen worden geadsorbeerd op minerale korrels in de ism en hoe ze vervolgens in het zonnestelsel worden afgeleverd en daarom wordt dit nog onderzocht. We vinden paks samen met andere moleculen zoals aminozuren (de bouwstenen van het leven) in meteorieten in ons zonnestelsel. Waarschijnlijk slaan meteorieten verschillende organische moleculen op, welke mogelijk in het vroege stadium van ons zonnestelsel zijn gevormd. De kernvragen van astrochemie en kosmochemie houden verband met het begrijpen van de rol van moleculen in het heelal en de vorming van de voorraad van organische moleculen in het zonnestelsel. En in het bijzonder, hoe het atoom koolstof opgesloten in paks kan worden gekoppeld aan de diverse organische moleculen die in meteorieten zijn gevonden.

Dit proefschrift heeft tot doel het katalytische proces te begrijpen dat

leidt tot de vorming van waterstofmoleculen in het ism (proces 3 in Fig. 5.21) en de afbraak van paks in asteroïde omgevingen (proces 5 in Fig. 5.21). Dit is bereikt met behulp van dichtheidsfunctionaaltheorie (dft), een kwantumchemische methode die het mogelijk maakt om grote organische moleculen te modelleren en hun reactiviteit te voorspellen. **Hoofdstuk 2** en **3** van dit proefschrift hebben tot doel het katalytische proces dat leidt tot waterstofmoleculenvorming te begrijpen. Gevolgd door **hoofdstuk 4** en **5**, welke zich richten op de nauwkeurigheid van kwantumchemische methoden om de interactie van paks en forsteriet, en de chemische processen die optreden op forsterietoppervlakken.

Paks en Waterstofmoleculen

Ik bestudeerde, met behulp van kwantumchemische methoden, de hydrogeneringsvolgorde die leidt tot de vorming van volledig gehydrogeneerd pentaceen, een lineaire pak. Dit is om de aanwezigheid van verschillende gehydrogeneerde pentaceen (pentaceen met verschillende aantallen extra waterstofatomen aan hun oppervlak) te verklaren die in de experimenten werden gevonden (**hoofdstuk 2**). In **hoofdstuk 3** heb ik het mechanisme bestudeerd dat leidt tot de vorming van Stone-Walespyreen (processen 1-3 in Fig. 5.21), een pak met twee zeven- en vijfhoeken. Specifiek kan een waterstof atoom de energie verminderen die nodig is voor de vorming van de Stone-Wales, die op zijn beurt de vorming van waterstofmoleculen kan katalyseren.

Paks en het Forsterietmineraal

In **hoofdstuk 4** heb ik de dft-methoden getest om de interactie van organische moleculen op forsteriet te bestuderen. Ik ontdekte dat de nieuwe dft-D4-benadering, die rekening houdt met de lange-afstandsinteracties tussen het molecuul en het oppervlak, kan worden gebruikt om paks nauwkeurig te modelleren op een silicaatmineraaloppervlak zoals forsteriet (nl. een magnesiumsilicaat) met een lage rekenkracht. In het laatste hoofdstuk (**hoofdstuk 5**), heb ik met behulp van de dft-methoden die zijn getest in **hoofdstuk 4**, de adsorptie van een set paks op het imperfecte forsterietoppervlak onderzocht (proces 5 in Fig. 5.21). In het bijzonder heb ik een imperfect forsterietoppervlak gemodelleerd met de aanwezigheid van een ijzeratoom of een nikkelatoom dat een magnesiumatoom vervangt. Verder heb ik het zogenaamde Schottky-gebrek onderzocht dat wordt gevormd door het ontbreken van aangrenzend magnesium en een zuurstofatoom (een gat in het oppervlak). Het Schottky-gat blijkt een hoge katalytische activiteit te hebben voor een barrièreloze verbreking van de koolstof-waterstofbinding van paks (proces 5 in Fig. 5.21).

Toekomstige Onderzoeken

Toekomstige ontwikkeling van kwantumchemische methoden, experimentele studies, en observaties met de lancering van de James Webb Space Telescope zullen het verband tussen paks en de zogenaamde ingewikkelde organische moleculen in het zonnestelsel ophelderen.