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

Leiden University Repository

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

RIEPILOGO

Il nostro universo sembra uno spazio buio e vuoto, tuttavia, è l'habitat di una varietà di molecole che cooperano tra loro per formare galassie, sistemi solari e pianeti. Gli "Idrocarburi Policiclici Aromatici" (chiamati IPA) sono molecole onnipresenti nell'universo e sono formate da uno scheletro di carbonio dalle sembianze di un nido d'ape (anelli esagonali) con idrogeni legati ai loro bordi (degli esempi di IPA sono mostrati in Fig. 5.23). Gli IPA racchiudono un'importante frazione (circa il 20%) del carbonio elementare nell'universo e aiutano a mantenere il suo equilibrio fisico e chimico. Gli IPA si formano nei dintorni di una stella ricca di carbonio. Tuttavia, sono necessarie future indagini osservative, sperimentali e teoriche per comprendere appieno la loro formazione.

Studiare come le molecole reagiscono e si differenziano nell'universo è indispensabile per comprendere importanti processi fisici e chimici, nonché come è emersa la vita. I percorsi ipotizzati per la formazione di molecole organiche nello spazio sono divisi in approcci dal basso verso l'alto (bottom-up) e dall'alto verso il basso (top-down). La chimica bottom-up consiste nel costruire molecole complesse partendo da una piccola molecola o da un atomo che ne forma una più grande. L'approccio top-down consiste nel formare molecole complesse scomponendo grandi molecole in molecole più piccole. Il processo di rottura potrebbe avvenire attraverso processi energetici come la radiazione.

Il nostro universo è un ambiente ostile in cui condizioni fisiche estreme potrebbero impedire i processi chimici. Le molecole, così come i materiali solidi come i minerali, sono in grado di ridurre l'energia necessaria per formare specie molecolari e questo tipo di processo è chiamato catalisi, mentre i catalizzatori sono le entità atomiche, molecolari o solide responsabili di questo processo. È noto che gli IPA offrono superfici molecolari (processo 1 in Fig. 5.23) su cui piccoli atomi, come l'idrogeno che è l'atomo più abbondante nell'universo, possono incontrarsi e reagire formando

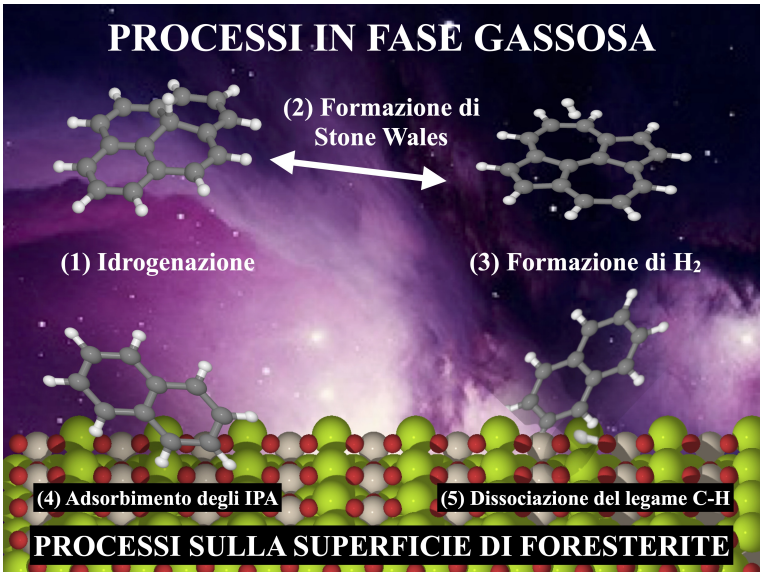

Figura 5.23: Schema dei processi chimici studiati in questa tesi: reazioni chimiche che avvengono in fase gassosa, da 1 a 3, e sulla superficie di forsterite da 4 a 5.

idrogeno molecolare (processo 3 in Fig. 5.23). Questo processo è generalmente impedito senza la presenza di IPA o grani di polvere. In alcune regioni del mezzo interstellare (il mezzo tra le stelle), come le cosiddette regioni di foto-dissociazione, la presenza di forti campi di radiazione non consente la formazione di entità molecolari. Tuttavia, gli IPA possono catalizzare la formazione di idrogeno molecolare (processo 3 in Fig. 5.23) in modo più efficiente rispetto ad altre superfici come i granelli di polvere.

Non è ancora chiaro come le molecole vengano adsorbite sui grani di minerali nel mezzo interstellare e come vengano trasportate nel sistema solare. Di conseguenza, questo processo è ancora oggetto di indagine. Troviamo gli IPA insieme ad altre specie molecolari come gli amminoacidi (i mattoni della vita) nel sistema solare e in particolare nei meteoriti. Quindi, i meteoriti contengono diverse specie organiche che potrebbero essersi formate nella fase iniziale del nostro sistema solare. I punti chiave dell'astrochimica e della cosmochimica riguardano il ruolo delle molecole nell'universo e la formazione del cosiddetto inventario organico del sistema solare. In particolare, il carbonio contenuto nelle diverse specie organiche trovate nei meteoriti potrebbe derivare dal carbonio elementare contenuto negli IPA.

Questa tesi mira a comprendere il processo catalitico che porta alla formazione di idrogeno molecolare nel mezzo interstellare (processo 3 in Fig. 5.23) e la scomposizione degli IPA in ambienti asteroidali (processo 5 in

Fig. 5.23). Ciò è stato ottenuto utilizzando la teoria del funzionale della densità (DFT), che è un metodo quantomeccanico che consente di modellizzare grandi molecole organiche e prevederne la reattività. I Capitoli 2 e 3 di questa tesi mirano a comprendere il processo catalitico che porta alla formazione dell'idrogeno molecolare, mentre i capitoli 4 e 5 si concentrano sull'accuratezza dei metodi quantomeccanici per modellizzare l'interazione di IPA con la forsterite e i processi chimici che si verificano sulla superficie di forsterite.

Gli IPA e l'Idrogeno Molecolare

Ho studiato, utilizzando metodi quantomeccanici, la sequenza di idrogenazione che porta alla formazione del pentacene completamente idrogenato (un IPA lineare). Questo per spiegare la presenza di diverse specie di pentacene idrogenati (pentaceni con un diverso numero di extra idrogeni legati sulle loro superfici) trovati in studi sperimentali (Capitolo 2). Nel Capitolo 3, ho studiato il meccanismo che porta alla formazione del difetto di Stone-Wales nel pirene (processi 1-3 in Fig. 5.23), un IPA con due ettagoni e due pentagoni. Nello specifico, un idrogeno atomico può ridurre l'energia necessaria alla formazione dello Stone Wales che a sua volta può catalizzare la formazione di idrogeno molecolare.

Gli IPA e il Minerale di Forsterite

Nel Capitolo 4, ho testato i metodi DFT per studiare l'interazione delle molecole organiche sulla forsterite. Ho scoperto che il nuovo approccio DFT-D4, che prende in considerazione le interazioni a lungo raggio tra la molecola e la superficie, può essere utilizzato per modellizzare accuratamente gli IPA su una superficie minerale di silicato come la forsterite (un silicato di magnesio) utilizzando una bassa potenza di calcolo. Nell'ultimo capitolo (capitolo 5), utilizzando i metodi DFT testati nel capitolo 4, ho studiato l'adsorbimento di un insieme di IPA sulla superficie della forsterite (processo 5 in Fig. 5.23) e le sue superfici difettose: una superficie con la presenza di un ferro e un'altra con nichel che sostituiscono un atomo di magnesio, oltre a una superficie vacante, chiamata difetto di Schottky, per la mancanza di magnesio e un atomo di ossigeno adiacente. Il difetto di Schottky mostra di avere un'elevata attività catalitica per la scissione, senza barriere, del legame carbonio-idrogeno degli IPA (processo 5 in Fig. 5.23).

Studi Futuri

Lo sviluppo futuro di metodi della chimica quantistica, nonché studi sperimentali e osservazionali, come il lancio del telescopio James Webb,

chiarirà il legame tra gli IPA e le cosiddette molecole organiche complesse presenti nel sistema solare.