Universiteit
Leiden
The Netherlands

UV Photodesorption and photoconversion of interstellar ices: the laboratory perspective

Bulak, M.

Citation
Bulak, M. (2021, December 9). *UV Photodesorption and photoconversion of interstellar ices: the laboratory perspective*. Retrieved from https://hdl.handle.net/1887/3245781

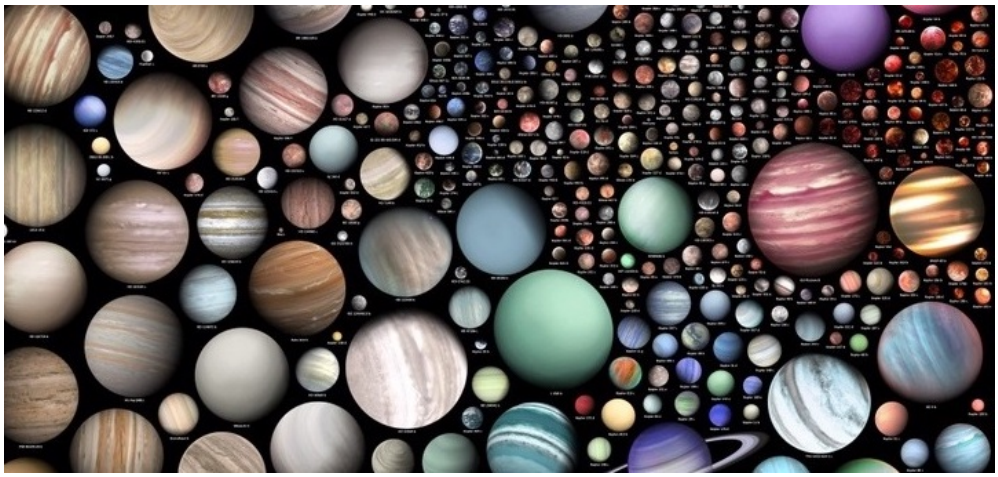
Version:	Publisher's Version
License:	Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden
Downloaded from:	https://hdl.handle.net/1887/3245781

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

Samenvatting

Ster- en planeetvorming

Tot 1992 was onze kennis van planeten beperkt tot de negen planeten die het zonnestelsel toen kende. Sindsdien is onze kijk revolutionair veranderd door de detectie van duizenden zogenaamde exoplaneten die hun banen rond andere sterren draaien. Deze exoplaneten hebben sterk verschillende eigenschappen in termen van grootte, temperatuur en samenstelling, geïllustreerd in Figuur 1. Onder hen bevinden zich ook planeten die op de aarde lijken: met een vergelijkbare rotsachtige samenstelling en een temperatuur die het mogelijk maakt om vloeibaar water vast te houden. In onze eigen Melkweg en in andere sterrenstelsels moeten er miljarden planeten zijn en daarom is het zeer waarschijnlijk dat de omstandigheden ook elders gunstig zijn geweest voor het ontstaan van leven.



Figuur 1: Diversiteit van werelden. Nagemaakt met toestemming van de kunstenaar: Martin Vargic.

Om hierop verder in te kunnen gaan, is het belangrijk dat we de chemische evolutie van materie tijdens het proces van ster- en planeetvorming begrijpen. Deze vindt plaats in de ruimte tussen de sterren, beter bekend als het interstellaire medium (ISM). Het proces begint in diffuse interstellaire wolken die door hun eigen zwaartekracht ineenstorten waarbij donkere wolken ontstaan met daarin prestellaire kernen en protoplanetaire schijven. Uiteindelijk resulteert dit in de vorming van een jong stellair object (YSO) omringd door puin dat gas en stof omvat waaruit een of meer planeten kunnen ontstaan. Al het overgebleven materiaal wordt opgesloten in andere hemel-

lichamen, zoals kometen of asteroïden. Meer specifiek moeten we begrijpen hoe de fysische omstandigheden langs dit evolutionaire spoor de chemische processen bepalen die resulteren in stoffen die nodig zijn om leven te creëren, zoals we dat kennen, b.v. kleine moleculen zoals water, maar ook complexere organische moleculen, waaronder suikers en aminozuren.

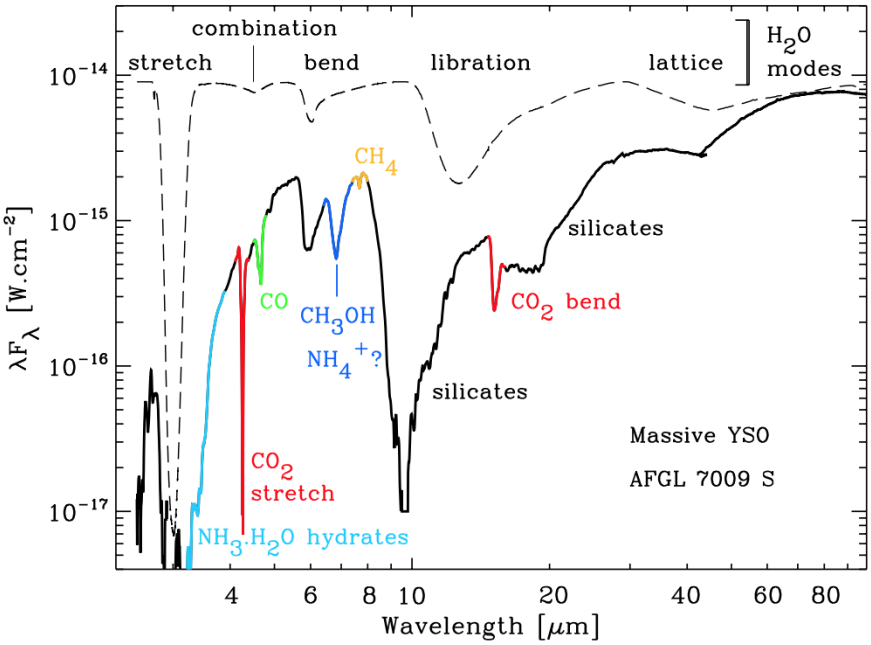
Het ISM bestaat uit regio's die kunnen worden gekoppeld aan bepaalde stadia van een stervormingscyclus. De relevante lokale fysische omstandigheden variëren flink in dichtheid (10^2 - 10^6 deeltjes cm^{-3}), temperatuur (10 - 10^3 K) en blootstelling aan verschillende soorten straling en deeltjes (kosmische straling, ultraviolette (UV) fotonen, vrije atomen en energetische elektronen). De massa van het ISM omvat vooral gas (99%) en stof (1%). De gasfasecomponent wordt gedomineerd door waterstof en helium, met slechts een kleine fractie (0,1%) zwaardere elementen (bijvoorbeeld zuurstof, koolstof, stikstof). De stofkorrels zijn meestal gemaakt van silicaten of koolstofhoudend materiaal en dienen in koude gebieden als een oppervlak waarop atomen en moleculen uit de gasfase kunnen vastvriezen (accretie). Dit leidt tot de vorming van (meerdere lagen dik) interstellair ijs, dat een belangrijke rol speelt in de fysische en chemische processen tijdens het proces van ster- en planeetvorming. Het evenwicht in moleculaire abundanties tussen ijs- en gasfase wordt gecontroleerd door accretie- en desorptieprocessen, en deze laatste worden veroorzaakt door een temperatuurstijging (sublimatie), of via andere, niet-thermische processen: desorptie gestimuleerd door absorptie van UV-fotonen (fotodesorptie), elektronen of het vrijkomen van energie na een chemische reactie.

Het interstellaire stralingsveld, in het bijzonder in het vacuüm-UV (VUV) bereik, speelt een tweezijdige rol in elk stadium van de stellaire evolutiecyclus. Het kan ervoor zorgen dat moleculen fragmenteren (dissociatie), waarbij de resulterende fragmenten reageren en de chemische complexiteit in het ijs vergroten (fotoconversie), of het veroorzaakt een niet-thermische desorptie van ijsmantels (fotodesorptie). Dit proefschrift beschrijft experimenteel onderzoek om de invloed van VUV-straling op interstellaire ijs-analogen kwantitatief te bepalen. Onderwerpen die aan bod komen, richten zich op de vorming van nieuwe complexe moleculen, nauwkeurige fotodesorptiesnelheden en een verklaring voor de grote hoeveelheden moleculair zuurstofijs die worden aangetroffen op kometen in ons zonnestelsel.

Interstellaire ijsjes

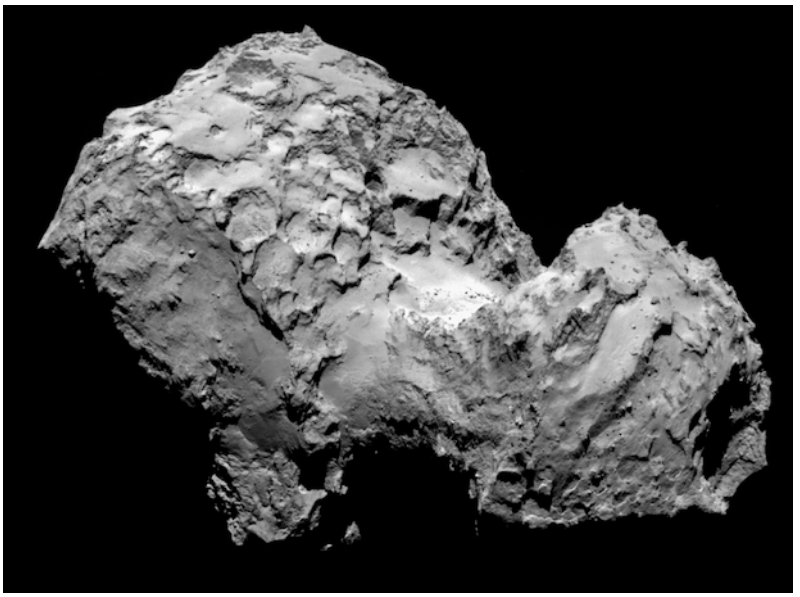
De identificatie van interstellaire ijscomponenten evenals een afschatting van de hoeveelheden waarin deze voorkomen is voornamelijk gebaseerd op infrarood (IR) absorptiespectroscopie. Moleculen die in het ijs aanwezig zijn, absorberen het licht dat wordt uitgezonden door een achtergrondbron, zoals een protoster (of YSO), op molecuulspecifieke golflengten in het nabij- en ver-infraroodregime. Elk molecuul heeft een reeks karakteristieke absorptiekenmerken. De volledige signatuur daarvan, wordt een spectrum genoemd. Interstellaire ijsvorming wordt meestal waargenomen met telescopen in de ruimte of hoog in onze atmosfeer, met ruimtetelescopen of vliegtuigen, omdat waarnemingen vanaf de grond worden belemmerd door absorptie van atmosferisch water (H_2O) en koolstofdioxide (CO_2). Twee telescopen die de vereiste infrarood spectrale vensters hebben geopend, zijn de Infrared Space Observatory (ISO) en de Spitzer Space Telescope (SST). De meest voorkomende componenten van interstellaire ijssoorten, zoals weergegeven in Figuur 2, omvatten: water (H_2O), koolstofdi-

oxide (CO_2), koolmonoxide (CO), methaan (CH_4), methanol (CH_3OH) en ammoniak (NH_3). Sommige andere bestanddelen komen minder vaak voor of zijn nog niet met volledige zekerheid toegekend (bijv. acetonitril, CH_3CN, moleculaire zuurstof, O_2). De verwachting is dat met de James Webb Space Telescope (JWST) nieuwe ijsbestanddelen zullen worden geïdentificeerd, mogelijk ook complexe organische moleculen. Dit laatste zou een belangrijke stap voorwaarts zijn om te bewijzen dat dergelijke soorten een vaste stof oorsprong hebben.



Figuur 2: Een ijsspectrum in de richting van de enorme YSO AFGL 7009S vastgelegd door ISO. De belangrijkste interstellaire ijscomponenten worden geïdentificeerd met de gemarkeerde moleculaire handtekeningen. Figuur gepubliceerd door Boogert et al. 2015.

De ijssamenstelling in regio's buiten het zonnestelsel wordt grotendeels afgeleid op basis van haar IR-spectra. Dichter bij de aarde, bv. voor het onderzoek naar de samenstelling van kometen, bestaan er alternatieven. De ruimtemissies *Giotto* en meer recentelijk *Rosetta* onderzochten respectievelijk de kometencomae van de kometen 1P/Halley (1P) en 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P). De *Rosetta* missie volgde de komeet 67P, weergegeven in Figuur 3, langs zijn baan rond de zon, waarbij de uitstoot van gas en stof werd gemeten tijdens de verschillende fasen van zijn reis. De samenstelling van de vrijgekomen coma werd gebruikt om de samenstelling van de kern van de komeet te bepalen. Deze kan worden beschouwd als een grote vuile sneeuwbal, opgebouwd uit het meest oorspronkelijke materiaal dat in ons zonnestelsel voorhanden is. De metingen werden verricht met een massaspectrometer, de Rosetta Spectrometer for Ion and Neutral Analysis (ROSINA). Voor *in-situ* metingen biedt



Figuur 3: Afbeelding van komeet 67P/Churyumov-Gerasimenko genomen tijdens de Rosetta-missie. Auteursrecht: ESA/Rosetta/MPS

massaspectrometrie een zeer competitief alternatief voor IR-ijsspectroscopie. De analyse van de gegevens van de *Rosetta*-missie resulteerde in een indrukwekkend aantal geïdentificeerde moleculen, een verdubbeling van het aantal eerder gedetecteerde komeetmoleculen (momenteel 66), inclusief kleine complexe organische moleculen (bijv. CH_3OH, CH_3CN), suikers (glycolaldehyde, $HC(O)CH_2OH$) en zelfs het eenvoudigste aminozuur (glycine, NH_2CH_2COOH). Ongeveer tweederde van de moleculen die in kometen zijn gedetecteerd, is eerder gedetecteerd in gebieden die verband houden met stervorming. Dit is in lijn met een scenario waarin de samenstelling van kometen (en planeetschijven) grotendeels is gekoppeld aan de chemische processen die plaatsvinden tijdens de vroege stadia van stervorming.

Een van de verrassende resultaten van de *Rosetta*-missie was de detectie van een grote hoeveelheid moleculaire zuurstof (O_2), op een niveau van 3% ten opzichte van H_2O ijs. De O_2/H_2O verhouding van 67P lag significant boven de verwachte gasfase verhouding in het interstellaire medium (ISM). Over de oorsprong van deze hoge kometaire O_2 abundantie wordt nog steeds gedebatteerd. Een van de besproken theorieën is dat het zuurstof zijn oorsprong vindt in de UV geïnduceerde dissociatie van water ijs. Dit kan echter niet observationeel worden geverifieerd, aangezien O_2 een homogeen diatomisch molecuul is, waardoor het bijna onzichtbaar is in het infrarood- en millimetergolflengteregime. In **Hoofdstuk 6** wordt experimenteel ingegaan op de mogelijkheid dat de hoge abundanties rechtstreeks te koppelen zijn aan de voorhanden hoeveelheden water op een komeet.

IJzige stofkorrels in de ruimte vormen een oppervlak waar moleculen 'accrete, meet and greet', dat wil zeggen waar ze vastvriezen, een moleculair reservoir vormen, en waar ze kunnen interageren, direct of na diffusie in het ijs. De ijsmantel ondersteunt de toename van chemische complexiteit op twee belangrijke manieren. Het fungeert als een ontmoetingsplek van gasfase-atomen en -moleculen, waar deeltjes een grotere

kans hebben om elkaar te ontmoeten (vergeleken met de gasfase). Bovendien fungeert het ijzige oppervlak ook als een derde lichaam dat het mogelijk maakt om energie die overblijft na een reactie te absorberen. Er zijn verschillende chemische triggers in het spel, die leiden tot de vorming van reactieve fragmenten in het ijs, en die onderverdeeld worden in zogenaamde 'niet-energetische' en 'energetische' processen. De niet-energetische worden aangedreven door opeenvolgende atoomadditiereacties. Zo zorgen atoomreacties tussen zuurstof- en waterstof atomen bv. voor de vorming van water. Dit soort reacties is dominant tijdens de vroege stadia van stervorming. De 'energetische' bewerking van ijs, veroorzaakt door de impact van kosmische straling, röntgenstralen, UV-fotonen of energetische elektronen, spelen een grotere rol in de latere stadia van stellaire evolutie. Deze processen worden in de volgende paragraaf kort samengevat.

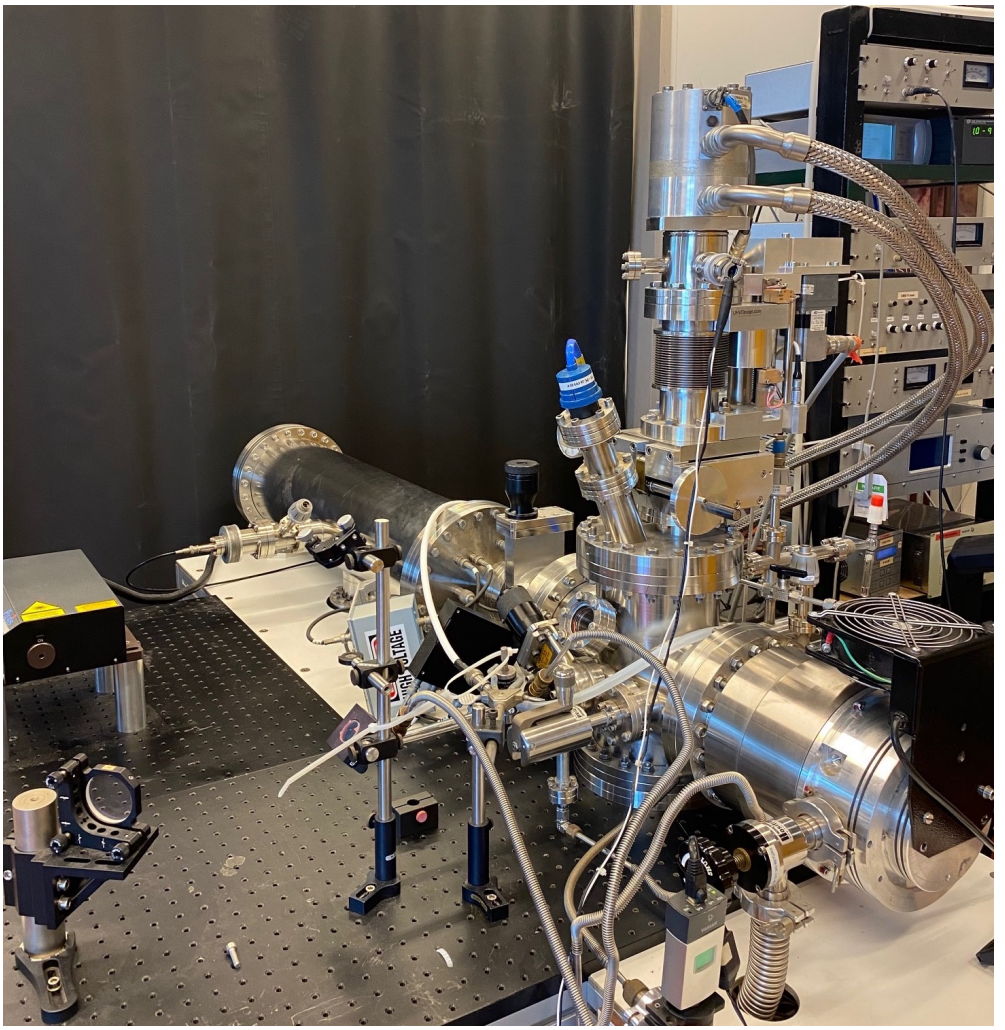
Energetische processen

Verschillende vormen van energetische deeltjes (kosmische stralen, fotonen, elektronen) kunnen interageren met interstellair ijs. Figuur 3.1 (Hoofdstuk 3) toont een vereenvoudigd overzicht van mogelijke processen na VUV-fotolyse van interstellaire ijsanalogen. Onderzoek hiervan is relevant om zowel de fotofysische (bv. desorptie) en chemische (bv. vaste stof reacties) te begrijpen. Een molecuul in het ijs absorbeert een VUV-foton en wordt geëxciteerd. Deze energie kan worden gedeeld met de buren zonder dat dat een netto-effect heeft op het ijs, maar er zijn ook andere mogelijkheden. Het geëxciteerde molecuul kan uit het ijs ontsnappen naar de gasfase, of als de energie wordt overgedragen aan het naburige molecuul, kan dit leiden tot indirecte desorptie van dat naburige molecuul. Als alternatief kan het molecuul zijn energie gebruiken om te fotodissociëren in reactieve fragmenten. Deze fragmenten kunnen ook van het ijs desorberen, en in de gas fase reageren. Ten slotte kan de vorming van fragmenten ook resulteren in hun recombinatie tot nieuwe moleculen (fotochemie), die ofwel stabiliseren in het ijs danwel desorberen. Fotoconversie wordt gekenmerkt door een combinatie van fotochemie en reacties van geëxciteerde soorten met naburige moleculen. Beide soorten reacties bieden vormingsroutes van veel van de in het ISM waargenomen eenvoudige en complexe soorten.

De hierboven beschreven desorptieprocessen concurreren met fotoconversie van het ijs. In het ISM is desorptie vereist om de waargenomen gasfase-abundanties te verklaren en fotoconversie wordt gebruikt om vormingsroutes van verschillende soorten moleculen te verklaren, zoals alcoholen, suikers en de bouwstenen van het leven - aminozuren. De scheiding en kwantificering van deze concurrerende processen (fotodesorptie en foto- conversie) is een experimentele uitdaging voor puur ijs, en nog meer voor ijsmengsels. In dit proefschrift wordt deze uitdaging aangegaan.

Laboratorium Astrochemie

Een hoofddoel van astrofysische laboratoriumstudies is het vastleggen van spectrale vingerafdrukken van moleculen die het mogelijk maken die deeltjes te identificeren in de ruimte. Hiervoor worden bijzondere apparatuur gebruikt. Enkele decennia geleden, bestond een typisch laboratoriumsysteem om interstellaire ijsvorming te bestuderen,



Figuur 4: Experimenteel systeem MATRI2CES in het Laboratorium voor Astrofysica in Leiden. Een gedetailleerde beschrijving wordt gegeven in **Hoofdstuk 2**.

uit een kamer onder hoog vacuüm (10^{-7} mbar, of 10^9 deeltjes cm^{-3}) met een tot 10 K afgekoeld substraat en een IR-spectrometer. In een dergelijk experiment werden, na afzetting van een puur of gemengd ijs, infraroodspectra van verschillende ijscomponenten opgenomen met behulp van een Fourier-transform-infraroodspectrometer (FTIR) en gebruikt voor interpretatie van waarnemingen, zoals weergegeven in Fig. 2. Tegenwoordig zijn deze systemen geüpgraded naar ultrahoog vacuüm (UHV) (10^{-10} mbar, 10^6 deeltjes cm^{-3}) en de UHV-omstandigheden maken het mogelijk ook dun ijs (enkele monolagen dik) te laten groeien, waarbij watervervuiling vanuit het achtergrondgas grotendeels kan worden uitgesloten. Dit levert nauwkeurigere spectra van ijssoorten op ter voorbereiding op de lancering van de James Webb Space Telescope, gepland voor eind 2021.

Sinds de identificatie van de belangrijkste componenten van het interstellaire ijs zijn dynamische studies uitgevoerd in laboratoria, waarbij de nadruk lag op de betrokken chemische processen in vaste toestand, bijvoorbeeld door ijsanalogen te bestralen met microgolfontladingswaterstoflampen (MDHL), een bron van VUV-straling, die lijkt op het UV-veld in de ISM. Fotoconversie van eenvoudige ijssoorten werd onderzocht en de vorming van nieuwe soorten tijdens de UV-fotolyse werd getraceerd, aanvankelijk vooral met behulp van IR-spectroscopie. In complexe ijsmengsels is deze techniek minder krachtig omdat de identificatie en kwantificering van soorten lijdt aan overlappende spectra van moleculen met een vergelijkbare samenstelling. Om deze reden wordt IR-spectroscopie vaak gebruikt in combinatie met massaspectrometrie, wat meer vertrouwen geeft in de interpretatie van data, vooral wanneer ook isotoop verrijkte stoffen worden gebruikt.

De resultaten van dit proefschrift zijn gebaseerd op experimenten met MATRI^{2}CES - Mass Analytical Tool for Reactions in Interstellar ICES, getoond in Fig. 4. Deze UHV- opstelling volgt een andere experimentele benadering om de samenstelling van het ijs kwantitatief te onderzoeken als een functie van VUV-bestraling bij lage temperaturen (tot 20 K). De meetsequentie wordt gestart met de desorptie van ijs met niet gefocusseerd laserlicht, hetgeen resulteert in een gasfasepluim die de samenstelling van het ijs vertegenwoordigt. De pluim wordt geanalyseerd in een time-of-flight massaspectrometer, die het mogelijk maakt om de soorten te scheiden op basis van hun moleculaire massa. Dit schema wordt Laser Desorptie Post Ionisatie Time-of-Flight Mass Spectrometry (LDPI TOF MS) genoemd, een ultra-gevoelige methode die het mogelijk maakt om tegelijkertijd de effecten van fotoconversie en fotodesorptiesnelheden te onderzoeken. Veel van het werk dat in de volgende hoofdstukken wordt beschreven, is alleen mogelijk geworden dankzij de experimentele mogelijkheden die MATRI2CES biedt. Deze opstellingen en de gevolgde meetprocedures worden in detail beschreven in **Hoofdstuk 2**.

Dit proefschrift

Dit proefschrift vat een aantal laboratoriumstudies samen die zich richten op de karakterisering van interstellaire ijsanalogen door vacuüm UV-straling. Dit werk is relevant om de processen te begrijpen die de chemische evolutie in het heelal bepalen voor verschillende stadia tijdens de vorming van sterren en planeten. Het beschrijft in detail fotodesorptie- en fotoconversieprocessen en draagt als zodanig bij aan wereldwijde inspanningen die gericht zijn op het begrijpen hoe chemie in de ruimte de moleculaire inventaris buiten onze dampkring bepaalt en daarmee ook de omstandigheden

waaronder het leven op aarde en mogelijk elders zou kunnen zijn begonnen. In dit proefschrift wordt het potentieel van UV-fotolyse van astronomisch relevante soorten in de vaste stof beschreven, als mogelijke voorlopers van chemisch complexe moleculen, en moleculen die als prebiotisch worden beschouwd (fotoconversie van H_2O en CH_3CN, **Hoofdstukken 4** en **6**). Parallel aan fotoconversie, activeert UV-fotolyse een niet-thermisch desorptiemechanisme dat, gekwantificeerd, bijdraagt aan de ijs-gasbalans in koude (en UV bestraalde) gebieden in het ISM (zie fotodesorptie van bijv. H_2O en CH_3CN, **Hoofdstukken 3** en **5**). De resultaten van deze hoofdstukken worden gebruikt als directe input voor astrochemische modellen, die het op hun beurt mogelijk maken om laboratoriumastrofysica en astronomische waarnemingen te koppelen.