



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Non-linear astrochemical kinetics: theory and applications

Dufour, G.C.

Citation

Dufour, G. C. (2022, June 21). *Non-linear astrochemical kinetics: theory and applications*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3421318>

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/1887/3421318>

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

SAMENVATTING

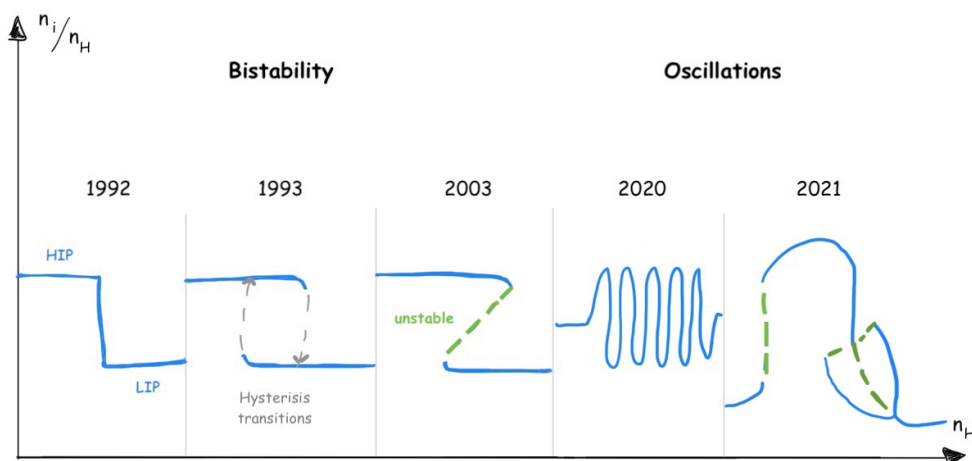
Dichte moleculaire wolken zijn ideaal om astrochemisch te modeleren, vanwege de lage temperaturen en lange periodes van relatieve "rust". De schatting is dat de chemie na zo'n 10^7 jaar in een stationaire toestand geraakt. Deze chemische stabiliteit maakt het mogelijk om complexere theoretische analyses uit te voeren en om de nauwkeurigheid van modellen te testen, waarbij de resultaten worden vergeleken met die van astronomische waarnemingen. Tot op heden zijn ongeveer 240 verschillende moleculen geïdentificeerd in de interstellaire ruimte, van het kleinste koolstofhoudende molecuul CH^+ tot grotere soorten moleculen, zoals $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$ (hydroxyaceton), een zogenaamde COM (Complex Organisch Molecuul), en zelfs fullerenen, zoals C_{60} , C_{60}^+ en C_{70} . Experimenten en astrochemische modellen richten zich op een beter begrip van de mogelijke reactieroutes die resulteren in de vorming van deze en andere, nog niet geïdentificeerde moleculen. In de afgelopen decennia zijn duizenden reacties onderzocht, zowel in de gasfase als in de vaste toestand, en de relevante reactie parameters zijn nu beschikbaar in online databases zoals UMIST (University of Manchester Institute of Science and Technology), KIDA (KInetic Database voor astrochemie) of PubChem. De beschikbare lijsten met daarin zowel vormings- als destructie routes worden gebruikt als eerste input voor astrochemische modellering. Afhankelijk van de exacte omstandigheden die heersen in een bepaalde omgeving, zal de resulterende chemie verschillen en worden bepaald door fysieke parameters zoals temperatuur, dichtheid, visuele extinctie en de mate van ionisatie door energetische straling, zoals (vacuüm) ultraviolet (VUV) fotonen of kosmische straling (CR). Om de chemische evolutie in de interstellaire ruimte in de loop van de tijd te simuleren, moeten we selecteren welke theoretische methode het meest geschikt is om de absolute abundanties van verschillende moleculen te berekenen. De meest gebruikelijke methode is een reeks gewone differentiaalvergelijkingen (ODE's = ordinary differential equations) voor een bepaalde stof, als functie van de tijd. ODE's zijn een bekend hulpmiddel om gasfasechemie te bestuderen, maar zijn niet zo geschikt om chemische processen te beschrijven waarbij ook processen op ijzige stofdeeltjes een rol spelen. Een andere prominente methode, die de gas-stofinteractie efficiënt beschrijft, is de kinetische Monte Carlo-methode (kMC). Deze bestudeert de evolutie van interstellaire chemische abundanties door de zg. "master equation" op te lossen. Deze vergelijking beschrijft ook gasvormige atomen en moleculen die botsen en aan een oppervlak blijven vastzitten, waardoor er geleidelijk ijslagen op een stofdeeltje ontstaan. Dit tweede onderwerp wordt beschreven in hoofdstuk 5 en maakt gebruik van de kMC-methode.

Bistabiliteit

Dit proefschrift gaat over het bestuderen van niet-lineaire processen in dichte interstellaire wolken. De eerste hoofdstukken gaan over astrochemische bistabiliteit. Bistabiliteit duidt hierbij de situatie aan waarin een kleine variatie in de relevante fysische parameters (bijv. temperatuur of dichtheid) kan resulteren in compleet verschillende chemische scenarios, ook al wordt er gestart van (bijna) dezelfde initiële chemische condities. Dergelijk complex dynamisch gedrag wordt ook aangetroffen in andere onderzoeksgebieden, bijvoorbeeld in optische studies, die zich bezighouden met laserstralen die zich in precies tegengestelde richting tegenkomen in een optisch medium, of in biochemisch werk waar bistabiliteit herhaaldelijk voorkomt in het celcyclusmechanisme. In het geval van de astrochemie, waren het Pineau des Forêts et al. die als eersten in 1992 op chemische bistabiliteit wezen, dus op de mogelijkheid dat twee stabiele toestanden naast elkaar kunnen bestaan, verbonden door een onstabiele tak (zie figuur 1). De stabiele toestanden komen voor in moleculair waterstofgas en omvatten een hoge ionisatiefase (de zogenaamde HIP) waarin de verzadigde stoffen te weinig aanwezig zijn en protoneringsreacties minder efficiënt zijn, en een lage ionisatiefase waarin verzadigde moleculaire ionen overvloediger zijn (de LIP). Om de instabiele tak te kunnen berekenen, is het nodig dat astrochemische modellen in detail worden bekeken en in dit proefschrift wordt dit gerealiseerd door de zogenaamde Newton-Raphson (NR) methode te implementeren. Deze methode is gebaseerd op een algoritme dat direct kan worden gebruikt om de stationaire oplossingen van het systeem van ODE's te vinden. Het vindt oplossingen van een stelsel van niet-lineaire vergelijkingen door achtereenvolgens betere benaderingen te produceren voor de wortels (of nullen) van een functie met reële waarde. Het ongewenste alternatief om alleen ODE's te gebruiken zonder koppeling met de NR-methode, is dat alleen een "gat" in de abundantieprofielen wordt gevonden (zie figuur 1).

Hoofdstuk 2 laat zien dat interstellaire chemie bistabiel is door de interactie van verschillende autokatalytische processen waarbij moleculaire zuurstof betrokken is. Vier verschillende vormen van autokatalyse die kunnen voorkomen in dichte moleculaire wolken zijn geïdentificeerd als oorzaak voor het creëren van instabiliteiten in het systeem. (1) O^+ traject geïnitieerd door $He^+ + O_2$; (2) O-atoom geïnitieerd door $H^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + H$ en $O_2^+ + e^- \rightarrow O + O$; $C^+ + O_2$ vorming (3) O^+ en (4) O. De in donkere wolken ontdekte bistabiele oplossingen worden bepaald door ζ/n_H (ζ is de CR-ionisatiesnelheid; n_H is de dichtheid), de relatieve elementaire afname, en de waarde van het H_3^+ elektronenrecombinatie getal. Het koppelen van geïoniseerde stofdeeltjes, waarvan wordt aangenomen dat ze een negatieve lading hebben, is aangedragen als een oplossing om de instabiliteit in de gasfasechemie te omzeilen, maar onze studie toont aan dat de bistabiele uitkomsten die aanwezig zijn in dichte wolkenchemie veroorzaakt worden door autokatalyse en niet hun oorzaak vinden in een ionisatie instabiliteit.

Bistabiliteit in de gasfase is mogelijk wanneer een autokatalysator een dimeer kan vormen dat vervolgens wordt vernietigd in een autokatalytische stap gevolgd door



Figuur 1: Schematische representatie van de fractionele abundantie van een molecuul i als functie van de dichtheid. De verschillende oplossingen die in de loop der tijd zijn voorgesteld voor een niet-lineair dynamisch systeem worden getoond.

een hernieuwde vorming van het dimeer. We kunnen dit autokatalytische gedrag ook zien in de stikstof- en koolstofchemie, vergelijkbaar met wat eerder is gevonden in de zuurstofchemie. In Hoofdstuk 3 wordt aangetoond dat zowel de N- als de C-chemie bistabiele oplossingen kent. In de stikstofchemie zijn twee mogelijke autokatalytische processen gevonden. Een autokatalytische cyclus aangedreven door de reactie van He^+ met N_2 produceert bistabiliteit. (1) N-atoom geïnitieerd door $\text{He}^+ + \text{N}_2$ dat het ion N_2^+ vormt, gevolgd door N_2^+ elektronische recombinatie; (2) N^+ en N ook gevormd door $\text{He}^+ + \text{N}_2$. Het vereenvoudigde model, dat alleen de stikstofchemie omvat, heeft bistabiele oplossingen bij hoge dichtheden ($n_{\text{H}} > 10^5 \text{cm}^{-3}$) die gevonden worden voor alle waarden van de onderzochte elementaire N-abundanties. In de koolstofchemie zijn drie mogelijke autokatalytische processen geïdentificeerd. We vinden dat er twee autokatalysatoren voorkomen in de acetyleenchemie, waarbij CH, in plaats van C atomen, de autokatalysator is. Deze omvatten C_2H_2^+ en C_2H_2 in processen die vergelijkbaar zijn met die in de autokatalyse van zuurstof. (1) CH verkregen door het hydrogeneringsproces $\text{C}_2^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+$, gevolgd door C_2H_2^+ elektronische recombinatie; (2) CH^+ en CH geïnitieerd door He^+ die reageren met C_2H_2 . Aangezien er geen bistabiele oplossingen zijn voor de juiste dichtheden ($n_{\text{H}} > 2 \times 10^3 \text{cm}^{-3}$) en gereduceerde elementaire koolstofwaarden, is het onwaarschijnlijk dat deze bistabiele oplossingen relevant zijn voor realistische modellen van dichte wolken.

Het werk dat in dit proefschrift wordt gepresenteerd, verklaart de eenvoudigste bistabiele oplossingen die kunnen optreden voor O, C en N chemie in koud, donker moleculair gas bestraald met kosmische straling; het is heel goed mogelijk dat er meer bistabiele oplossingen kunnen worden ontdekt door de koppeling van deze autokatalytische processen. Figuur 2.a. laat zien hoe bistabiliteit zichtbaar wordt in

dichtheidsprofielen van verschillende atomen en moleculen die aanwezig zijn in een dicht wolkenmodel.

Oscillaties

Als vervolgstap op de studie van bistabiliteit in een donkere wolkenomgeving, laat Hoofdstuk 4 zien dat het toevoegen van accretie en desorptie van atomaire en moleculaire zuurstof op stofoppervlakken in een astrochemisch model (met bekende autokatalytische routes en bistabiele oplossingen) leidt tot chemische oscillaties. Zo'n oscillatie is gemakkelijk te zien in experimenten met kristallijne gel of lyotrope vloeistof, bijv. doordat een sample van samenstelling of kleur verandert. Een vergelijkbaar duidelijke chemische verandering wordt ook verwacht in verschillende astrofysische omgevingen. Tot op heden is hiervoor geen observationeel bewijs gevonden, maar zoals aangegeven in hoofdstuk 4, is het zeer waarschijnlijk dat gestage oscillaties in dichte wolk chemie een rol spelen als een intrinsieke eigenschap van het chemische gedrag. Oscillaties worden zelfs gevonden, wanneer een eenvoudig model wordt gebruikt met alleen waterstof, helium en zuurstof (zoals beschreven in hoofdstukken 2 en 3). Door stofdeeltjes mee te nemen wordt de totale hoeveelheid zuurstof die oorspronkelijk aanwezig was bepaald door accretie en desorptie van zuurstof atomen. In hoofdstuk 4 wordt KMC gebruikt omdat ODEs voor dit doel niet volledig volstaan. Daardoor kunnen we de systeemovergangen zien van stationair naar bistabiel bij lagere dichtheid (zoals besproken in de vorige hoofdstukken), en vervolgens van stationaire naar periodieke oplossingen voor hogere dichtheid, Hopf-bifurcaties genaamd (zie figuur 1). Voor een dicht wolkenmodel vinden we dat er iets hogere stoftemperaturen (enkele Kelvin) nodig zijn om oscillaties te laten optreden dan in de zuivere zuurstofchemie, omdat de aanwezigheid van andere elementen (C,N,S) het bereik van bistabiliteit kan verschuiven naar zelfs hogere dichtheid (zoals te zien in Hoofdstuk 2). Dichte omgevingen als moleculaire wolken, waarbij de temperatuurdaling ervoor zorgt dat gasfase moleculen op stofkorrels vastgroeien, bieden omstandigheden die geschikt zijn voor een rijke ijschemie, wat leidt tot zowel kleine als grotere moleculen, waaronder COM's. In de modellen die deze stappen beschrijven, is het belangrijk om er rekening mee te houden dat de interactie van gas-stof chemie kan resulteren in bistabiele of periodieke oplossingen (oscillaties) voor specifieke parameters. Figuur 2.b. illustreert hoe oscillaties worden gezien in de profielen van zuurstofchemie in een dicht wolkenmodel.

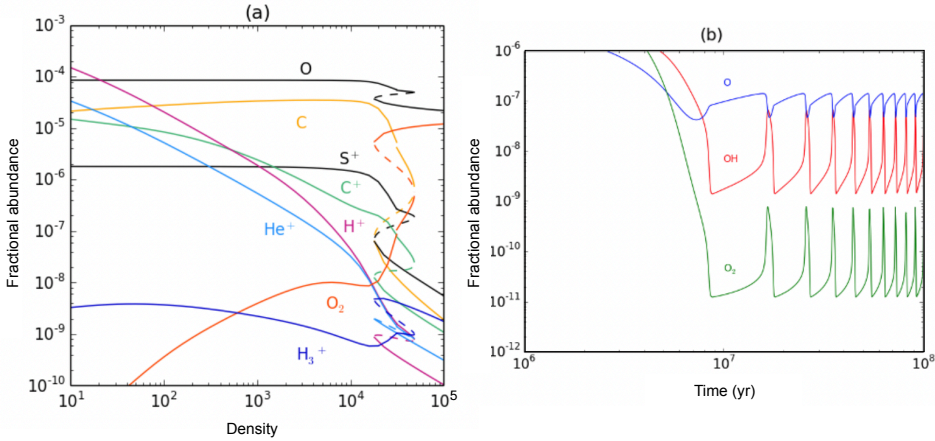
Vaste stof chemie

Recentelijk is nieuwe theoretische en experimentele informatie beschikbaar gekomen over astrochemische reactienetwerken op ijzige stofdeeltjes in de ruimte, waarbij de reactiesnelheden ook zijn bepaald. In Hoofdstuk 5 worden deze nieuwe gegevens gebruikt in een bijgewerkt astrochemisch model, gebaseerd op Charnley et al. 1998 en

2001, met een specifieke focus op de koolstofchemie van kleinere moleculen, aangezien deze een sleutelrol spelen bij de vorming van grotere koolstofhoudende moleculen. Een gebruikelijke manier om de vorming en evolutie van deze moleculen te onderzoeken is middels de studie van complexe organische moleculen (COM's) en polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's). In hoofdstuk 5 ligt de focus op COM's, met name methanol, per definitie de kleinste COM en waarvan bekend is dat het een goed startpunt is in de vorming van grotere COM's. Een geupdate astrochemisch model wordt gepresenteerd voor een dichte wolkomgeving, gebaseerd op stochastische methoden. Zoals hierboven vermeld, wordt het verschil met het "gas-grain" model uit het vorige hoofdstuk bepaald door de astrochemische methoden die worden gebruikt om de evolutie van de interstellaire wolk te voorspellen. In dit model is ook de vorming van ijslagen meegenomen. De resultaten zijn gekoppeld aan recente astronomische waarnemingen van dichte wolkenomgevingen. Het primaire doel van dit werk is om het oppervlakte chemienetwerk in een dichte wolkenomgeving te optimaliseren door een gevoeligheidsanalyse uit te voeren van een uitgebreid netwerk van reacties op stofdeeltjes. De vormings-/vernietigingsroutes van verschillende moleculen die belangrijk zijn in het interstellaire medium, d.w.z. H_2O , CH_4 , CO_2 , HCOOH , H_2CO , CH_3OH worden hierin uitgebreid behandeld. We vinden dat HCO een belangrijke rol speelt in de chemie van CO en CH_3OH via de reactie $\text{H} + \text{HCO}$. Door de verhouding van deze reactie te veranderen, d.w.z. om de vorming van CO boven H_2CO te begunstigen, zien we dat de hoeveelheid CO in de loop van de tijd sterk toeneemt en de vorming van methanol, via de hydrogeneringsroute, afneemt. Uit de verkregen resultaten leiden we een geoptimaliseerd model af. De resulterende abundantieverhoudingen zijn redelijk in overeenstemming met recente theoretische en observationele resultaten. Ten slotte laten we zien dat in een H_2O -rijke ijsomgeving, methanol in de begintijd voornamelijk wordt gevormd door $\text{CH}_3 + \text{OH}$, en daarna voornamelijk wordt gevormd via de hydrogeneringsroute. Gezien de relevantie van interstellair methanol en andere COM's in de vaste toestand, zijn er recentelijk meerdere modelleringsstudies in de literatuur verschenen. Het werk dat in Hoofdstuk 5 wordt beschreven verschilt deels van die op ODE's gebaseerde benaderingen, en vormt een aanvulling op de bestaande literatuur voor degenen die kMC gebruiken. Hoofdstuk 5 vergelijkt de overeenkomsten en verschillen met recente laboratorium en theoretische studies en biedt ondersteuning voor aankomend observatiewerk.

Dit proefschrift presenteert ontdekkingen in niet-lineaire astrochemische kinetiek en een diepere analyse van de chemie van donkere wolken. Er wordt geconcludeerd dat autokatalyse in de interstellaire gasfasechemie leidt tot bistabiliteit, maar in combinatie met de "gas-grain" uitwisseling van belangrijke atomen en moleculen, kan het systeem Hopf-bifurcatie vertonen en leiden tot het optreden van complexe chemische oscillaties. De resultaten en bespreking in de vijf hoofdstukken leiden tot een beter begrip van de chemische evolutie in de gasfase en op oppervlakken. Hiermee worden betere voorspellingen voor toekomstige waarnemingen mogelijk. Het gebruik van precieze analytische methoden zoals Newton-Raphson en kMC is een uitdaging,

en nodig om nauwkeurigere resultaten te krijgen. Toepassingen hoeven zich niet te beperken tot moleculaire wolken, maar kunnen voor andere omgevingen worden ingezet, zoals het diffuus interstellair medium of zelfs in de omgeving van AGB sterren.



Figuur 2: (a) Fractionele abundanties van veel voorkomende deeltjes in een dichte wolkenomgeving als functie van de dichtheid. Bistabiliteit wordt aangetoond met behulp van ODE's en NR-methoden. Voor een volledige beschrijving, zie hoofdstuk 2 (Figuur 2.2.a); (b) fractionele abundanties van veel voorkomende stoffen deeltjes in een dichte wolkenomgeving als functie van de tijd. Oscillaties worden weergegeven met behulp van de ODE-methode. De volledige beschrijving staat in hoofdstuk 4 (Figuur 4.1.b).