



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## The hunt for frozen organic molecules in space: a laboratory approach

Gomes Rachid, M.

### Citation

Gomes Rachid, M. (2023, May 9). *The hunt for frozen organic molecules in space: a laboratory approach*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3608081>

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/1887/3608081>

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

# Nederlandse samenvatting

De ruimte tussen sterren, het interstellair medium (ISM) is gevuld met sterk verdunde materie dat bestaat uit atomen, moleculen en vaste stoffen (interstellair stof). Als gevolg van verstoringen in dichtheid en temperatuur, kan deze materie lokaal onder haar eigen zwaartekracht instorten, wat resulteert in de vorming van wolken met een hogere dichtheid, ook wel moleculaire wolken genoemd. In moleculaire wolken ontstaan sterren en planeten. (zie figuur 1). Vanaf het begin van hun vorming tot aan hun “dood” doorlopen sterren verschillende evolutiestadia, gekenmerkt door verschillende temperaturen, dichtheden, verdeling van materiaal rond sterren en interactie met hun omgeving. Deze verschillende omstandigheden beïnvloeden de chemie die plaatsvindt in de verschillende evolutiestadia van sterren. De analyse van de moleculaire samenstelling van objecten in verschillende stadia maakt het mogelijk om niet alleen de chemie en chemische evolutie in buitenaardse omgevingen te begrijpen, maar ook de fysische omstandigheden in deze omgevingen, en de structuur en vorming van objecten gedurende de levenscyclus van sterren.

In de dichte en beschutte gebieden van moleculaire wolken kan de temperatuur dalen tot 10 K ( $\sim 263^\circ\text{C}$ ). Bij zulke lage temperaturen blijven atomen en moleculen uit de gasfase aan het oppervlak van interstellaire stofdeeltjes kleven. Stofdeeltjes worden bedekt door bevroren materiaal. Dit materiaal, bekend als interstellair ijs, speelt een belangrijke rol bij de vorming van zowel kleine als grote moleculen in het ISM. Op deze bevroren oppervlakken bevinden zich moleculen en atomen dicht bij elkaar, wat chemische reacties mogelijk maakt die anders niet zouden plaatsvinden, aangezien botsingen in de gasfase onder ISM-omstandigheden niet vaak voorkomen. Bovendien absorbeert het vaste materiaal energie die vrijkomt bij chemische reacties, fungeert het dus als een derde lichaam en stabiliseert het daarmee de vorming van grotere moleculen. Talrijke laboratorium- en theoretische onderzoeken naar astrochemische processen in de vaste toestand hebben aangetoond dat een breed scala aan moleculen kan worden gevormd onder de omstandigheden in koude moleculaire wolken. Deze moleculen variëren van eenvoudige soorten zoals moleculaire waterstof ( $\text{H}_2$ ), water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) en koolstofdioxide ( $\text{CO}_2$ ) tot complexe organische moleculen (COM's - door astronomen beschouwd als moleculen met een koolstof-waterstofbinding en minstens



**Figure 1:** De rand van een stervormingsgebied (NGC 3324) binnen de Carinanevel. Dit is een van de eerste opnames die zijn gemaakt met het NIRC*am*-instrument aan boord van de James Webb Space Telescope (JWST) en toont de rand van een holte in NGC 3324, waar zware sterren zijn geboren. Het oppervlak van de wolk, weergegeven in rode tinten, wordt weggeduwd door de straling van de nieuw gevormde sterren. De meeste rode en gele kleine puntjes die in het rood gearceerde gebied verschijnen, zijn protosterren (sterren die nog aan het ontstaan zijn) in de wolk. Het binnenste van de moleculaire wolk biedt een beschutte omgeving die de moleculaire bestanddelen beschermt tegen de effecten van de straling die wordt uitgezonden door naburige sterren.

zes atomen), zoals methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), grotere alcoholen, suikers en aminozuren, die als essentiële moleculen voor het ontstaan van leven worden beschouwd. Interstellair ijs herbergt dus een reservoir van organische moleculen in de ruimte.

Tijdens de vorming van sterren, klonteren interstellair stof en ijs samen en vormen grotere vaste agglomeraten die uiteindelijk rotsachtige lichamen zoals kometen, manen en planeten vormen. Als de interstellaire ijsmoleculen het instortings- en accretieproces overleven, kunnen ze worden opgenomen in de vaste lichamen van het zich ontwikkelende planetaire systeem. Om deze redenen is het aannemelijk dat een deel van de organische moleculen in planetensystemen zijn gevormd voor de sterren. De hoeveelheid interstellair ijs dat zich in planetensystemen bevindt is onbekend. Tijdens het begin van de vorming van een ster kan het interstellaire ijs in de wolk opwarmen, hierdoor sublimeren moleculen uit het vaste ijs. De gesublimeerde moleculen in de gasfase kunnen worden gedetecteerd met behulp van gevoelige submillimeter- en ra-

diotelescopen zoals de Atacama Large Millimeter/Submillimeter Array (ALMA) en de Green Bank Telescope (GBT).

Onze kennis van interstellaire chemie gedurende de levenscyclus van sterren is vooruitgegaan dankzij de detectie en bestudering van moleculen met behulp van verschillende telescopen die diverse astronomische omgevingen hebben geobserveerd. Deze omvatten zowel telescopen op aarde als ruimtetelescopen en bestrijken een groot deel van het elektromagnetische spectrum. Op dit moment worden de eerste waarnemingen van de James Webb Space Telescope (JWST) aan de wereld onthuld. De op 25 december 2021 gelanceerde JWST levert sinds de zomer van 2022 waarnemingsgegevens. De JWST maakt astronomische waarnemingen in infrarood (IR) straling mogelijk van ongeveer 0,6 tot 28  $\mu\text{m}$  met een ongekeerde gevoeligheid en ruimtelijke resolutie, die de gevoeligheid van eerdere IR telescopen overtreft. De JWST is bij uitstek geschikt om interstellair ijs te bestuderen, zowel wat betreft spectraal bereik, spectrale resolutie en scheidend vermogen, waardoor het mogelijk is geworden om de verdeling van interstellair ijs over moleculaire wolken te bestuderen. Om moleculen in de nieuwe JWST-waarnemingen nauwkeurig te identificeren, is het echter essentieel om voorkennis te hebben van de IR-spectra van bevroren moleculen. Het voornaamste doel van **dit proefschrift** is het experimenteel onderzoeken van IR-spectra van moleculen gevonden in de ISM, met een specifieke nadruk op COM's in interstellair en circumstellair ijs.

## Hoe “zien” we interstellair ijs?

Moleculen die aanwezig zijn in interstellair ijs kunnen worden geïdentificeerd door hun absorptie van IR-straling. Wanneer moleculen IR-straling van specifieke energieën absorberen, dat wil zeggen op specifieke golflengten, trillen ze. De karakteristieke IR-frequenties waarop een molecuul kan absorberen, zijn afhankelijk van zijn structuur en vormen daarom een kenmerkend patroon dat werkt als een moleculaire vingerafdruk. IR-spectroscopie is een veelgebruikt hulpmiddel in chemische laboratoria om moleculen te identificeren. Om het IR-spectrum van een chemisch monster te meten, bestraalt een IR-stralingsbron het monster en wordt met een detector gekeken welke IR-frequentie worden geabsorbeerd in licht van een IR-stralingsbron dat het monster heeft doorkruist. Hierdoor kan de moleculaire samenstelling van het monster worden bepaald. In een laboratoriumomgeving worden verschillende stralingsbronnen gebruikt om IR-straling te genereren, en in de ruimte dienen sterren achter een moleculaire wolk of een jong stellair object (YSO) als een “interstellaire infraroodlamp”. Door de

absorptiekarakteristieken van een astronomisch spectrum te vergelijken met de referentiespectra van moleculen vastgelegd in een laboratorium, kunnen de samenstelling en eigenschappen van interstellair ijs worden bepaald. Samengevat, door de absorptie van IR-straling te onderzoeken, kunnen astronomen moleculen in interstellair ijs waarnemen en identificeren. Dit is een eerste vereiste om te begrijpen welke rol het interstellaire ijs speelt in de kosmochemische evolutie van materie en hoe dit uiteindelijk bijdraagt aan de chemische samenstelling van vaste rotslichamen (bijvoorbeeld kometen en planeten).

Tot op heden zijn slechts een handvol moleculen waargenomen en ondubbelzinnig geïdentificeerd in interstellair ijs, dit zijn  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{OCS}$ ,  $\text{OCN}^-$ ,  $^{13}\text{CO}_2$  en  $^{13}\text{CO}$ . Voor verschillende andere soorten, zoals  $\text{NH}_4^+$  en grotere organische moleculen, zijn voorlopige identificaties gemeld, maar een definitieve toekenning was niet mogelijk. Dit staat in schril contrast met het veel grotere aantal moleculen dat in de ISM in de gasfase is geïdentificeerd, wat neerkomt op bijna 300 moleculen. Ook opmerkelijk is het feit dat de enige COM die in interstellair ijs werd gedetecteerd, methanol is. Dit is verrassend omdat interstellair ijs wordt beschouwd als de locatie waar grotere organische moleculen (zoals gevonden in de gasfase) ontstaan. Deze moleculen zijn niet gedetecteerd omdat de identificatie van organische moleculen in interstellair ijs een grote uitdaging is. Allereerst komen COM's niet in grote hoeveelheden voor, doorgaans worden hoeveelheden van enkelen procenten ten opzichte van  $\text{H}_2\text{O}$  verwacht. Bij deze hoeveelheden zijn slechts een beperkt aantal absorptie kenmerken van de COM's sterk genoeg om te worden geïdentificeerd. Gezien deze hoeveelheden zijn slechts enkele trillingskenmerken in IR sterk genoeg om te worden gedetecteerd met de gevoeligheid van eerdere telescopen. Dit maakt het mogelijk om een familie van COM's te identificeren, maar zelden een individuele soort toe te wijzen. Bovendien worden de spectrale karakteristieken van moleculen in de vaste toestand beïnvloed door factoren zoals ijstemperatuur, naburige moleculen en de structuur van interstellair ijs. Om de fysische en chemische omstandigheden te bepalen waaronder deze moleculen zich in de ruimte vormen zijn laboratoriumspectra van moleculen onder verschillende fysische omstandigheden (zoals temperatuur) en chemische samenstellingen nodig.

## Interstellair ijs in het laboratorium: IRASIS

Interstellair ijs wordt aangetroffen in gebieden van de ISM die worden gekenmerkt door gasdichtheden variërend van ongeveer  $10^3$  tot  $10^6$  deeltjes/cm<sup>3</sup> en temperaturen

van ongeveer 10 tot 150 K (-263°C tot -123°C). Deze gasdichtheden en temperaturen zijn aanzienlijk lager dan de gasdichtheid van de aardatmosfeer (ongeveer  $10^{19}$  deeltjes/cm<sup>3</sup>) en zijn temperatuur. Voor het creëren van interstellaire ijsanalogen zijn experimentele opstellingen nodig die vacuüm en zeer koude omstandigheden creëren. Het Laboratorium voor Astrofysica van de Sterrenwacht Leiden gebruikt verschillende opstellingen om de omstandigheden in de ISM na te bootsen. In dit proefschrift gebruik ik twee opstellingen, IRASIS (InfraRed Absorption Setup for Ice Spectroscopy, zie figuur 2) en OASIS (Optical Absorption Setup for Ice Spectroscopy). IRASIS wordt gebruikt om hoge resolutie IR-spectra te meten van interstellaire ijsanalogen. IRASIS bestaat uit een ultrahoge<sup>†</sup> vacuümkamer met in het midden een IR-transparant monstersubstraat, dat wordt gebruikt voor het laten groeien van de ijsmonsters. Het substraat is thermisch verbonden met een cryokoeler en kan worden gekoeld tot temperaturen zo laag als 15 K. Gasvormige mengsels die de te onderzoeken moleculen bevatten, kunnen in de vacuümkamer worden gebracht. Wanneer de moleculen het koude substraat raken, blijven ze eraan plakken (adsorberen) en vormen een laag bevroren materiaal, de interstellaire ijsanaloog. Door IR-straling op dit bevroren materiaal te laten schijnen, kan de lichtabsorptie van de verschillende moleculen worden vastgelegd en bestudeerd. Naast de IR-spectra wordt de hoeveelheid geabsorbeerde straling per ijshoeveelheid gekwantificeerd, waardoor de bandsterkte van een moleculaire absorptie band kan worden bepaald. De bandsterkte is een belangrijke parameter voor astronomen, omdat het ook mogelijk is om moleculen in astronomische spectra te kwantificeren. Alle spectroscopische data die in dit proefschrift worden gepresenteerd, zijn openbaar beschikbaar via LIDA, de Leidse ijsdatabase voor astrochemie.

De OASIS-opstelling wordt gebruikt om de interactie van zichtbaar licht en ultraviolet straling met ijsmonsters te onderzoeken. De opstelling bestaat uit een vacuümkamer met in het centrum een reflecterende spiegel die is bevestigd op het koude element van een cryokoeler. Ijsmonsters van enkele micrometers dik kunnen op het spiegeloppervlak worden gegroeid en worden verlicht met zichtbaar licht en ultraviolet straling van een Xenon-booglamp (met een bereik van 250-750 nm) en een rode HeNe-laserstraal (632,8 nm). De straling van deze bronnen wordt gedeeltelijk gebroken in het ijsmateriaal en gedeeltelijk gereflecteerd door het ijsoppervlak. Het interferentiepatroon dat wordt gevormd door de straling in het ijsmonster te laten schijnen, wordt tijdens en na de ijsgroei geregistreerd door een fotodetector (voor het laserlicht) en een spectrometer (voor de Xe-booglamp). De analyse van het interferentiepatroon tijdens ijsgroei maakt het mogelijk de brekingsindex van het materiaal in het bereik van 250 - 750 nm

---

<sup>†</sup>De druk is lager dan  $10^{-5}$  Pa

## . Nederlandse samenvatting

---

te bepalen. De analyse van het interferentiepatroon na de ijsgroei maakt het mogelijk om structurele veranderingen van het ijs te volgen. Details van beide experimentele opstellingen zijn te vinden in hoofdstuk 2.



**Figure 2:** Een foto van IRASIS, de experimentele opstelling gewijd aan het bestuderen van de IR-spectra van interstellaire ijsanalogen

## Over dit proefschrift

Hoofdstukken 3, 4 en 5 van dit proefschrift zijn gebaseerd op werk met IRASIS en beschrijven het onderzoek naar de absorptie-eigenschappen van drie belangrijke organische moleculen in de astronomie: aceton ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), methylamine ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), en methylcyanide ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Deze moleculen zijn gedetecteerd in de gasfase in verschillende astronomische omgevingen en er wordt aangenomen dat hun vormingsroutes plaatsvinden in de vaste toestand. Deze studies analyseren de veranderingen in het IR-absorptieprofiel wanneer deze gemengd zijn met typische andere interstellaire ijscomponenten (zoals  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ) en voor temperaturen tussen 15 - 160 K. Bovendien worden de brekingsindex en bandsterktes van deze moleculen gemeten, wat belan-

grijke parameters oplevert om te vergelijken met astronomische waarnemingen. De laboratoriummetingen worden vergeleken met eerdere interstellaire ijswaarnemingen met telescopen zoals Spitzer en ISO. Deze vergelijkingen helpen om de hoeveelheid van deze moleculen in interstellair ijs af te bakenen.

Naast de interacties met IR-straling kunnen de eigenschappen van bevroren materiaal met zichtbaar licht en ultraviolet straling in het laboratorium worden gesimuleerd. Deze eigenschappen zijn erg belangrijk voor de studie van bevroren oppervlakken in het zonnestelsel (dat wil zeggen, ijzige manen), die constant straling van de zon ontvangen. Hoofdstuk 6 rapporteert de studie van de interactie van licht in het golflengtebereik van 250 - 750 nm met  $\mu\text{m}$  dik  $\text{CO}_2$ -ijs met behulp van OASIS. Door het licht te volgen dat door deze dikke ijsslagen wordt gereflecteerd, is het mogelijk om de overgang te onderzoeken tussen verschillende ijsstructuren.

Hoofdstuk 7 van dit proefschrift presenteert een theoretische studie die de stabiliteit en trillingsabsorptie van fullerenen onderzoekt. Deze unieke moleculen, die uitsluitend uit koolstofatomen bestaan, vertonen een kooiachtige structuur. In de ISM zijn  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  en  $\text{C}_{60}^+$  geïdentificeerd in de gasfase in verschillende astronomische omgevingen. Hun aanwezigheid roept intrigerende vragen op over het mogelijke bestaan van andere fullereenkooien in de ruimte. Het meten van het IR-spectrum van deze moleculen door middel van experimenten is moeilijk, dus worden numerieke kwantummechanicamethoden gebruikt om de elektronische structuur en eigenschappen van dergelijke moleculen, inclusief hun trillingsfrequenties, te berekenen. In hoofdstuk 7 wordt dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) gebruikt om de trillingsfrequentie van fullereenkooien bestaande uit 44 tot 70 koolstofatomen te berekenen. De berekende spectra worden vervolgens vergeleken met het astronomische spectrum van planetaire nevels, waardoor de mogelijke aanwezigheid van deze moleculen kan worden onderzocht.

De belangrijkste conclusies van dit proefschrift zijn als volgt:

I) Om interstellaire ijswaarnemingen te begrijpen, is het cruciaal om nauwkeurige laboratoriummetingen van moleculen uit te voeren onder astronomische omstandigheden. Door de waarnemingen te vergelijken met spectra die in het laboratorium onder verschillende omstandigheden zijn verkregen, kunnen we informatie bepalen over de temperatuur en mate van vermenging van de interstellaire ijscomponenten. In de hoofdstukken 3, 4 en 5 van dit proefschrift is spectroscopisch werk verricht om toekomstige zoektochten naar aceton, methylamine en methylcyanide in interstellaire ijswaarnemingen met JWST mogelijk te maken. Uit de spectrale analyse van deze moleculen volgen de volgende conclusies:



## . Nederlandse samenvatting

---

- De absorptiebanden bij 5,85, 7,34 en 8,14  $\mu\text{m}$  hebben het grootste potentieel om aceton te identificeren in interstellaire ijswaarnemingen.
- De identificatie van methylamine-absorptiebanden in interstellair ijs is een uitdaging, omdat de belangrijkste absorptiekenmerken zich voordoen in hetzelfde gebied als die van  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{NH}_3$ . Met dit voorbehoud hebben de absorptie banden rond van 3,45 en 8,62  $\mu\text{m}$  het meeste potentieel om methylamine te identificeren in ijswaarnemingen. De bovengrens voor methylamine in de richting van YSO's wordt geschat op ongeveer  $\leq 4\%$  met betrekking tot vast  $\text{H}_2\text{O}$ , met behulp van de 3,45  $\mu\text{m}$  absorptie piek.
- De combinatie van de 4,44 en 9,60  $\mu\text{m}$  kenmerken zijn het beste om methylcyanide in interstellair ijs te identificeren. Met behulp van deze kenmerken wordt de hoeveelheid methylcyanide in de richting van YSO's geschat op enkele tot  $\leq 4,1\%$  ten opzichte van vast  $\text{H}_2\text{O}$ .

II) Ijsstructuurovergangen na de afzetting van  $\mu\text{m}$ -dik  $\text{CO}_2$ -ijs kunnen de verstrooiingseigenschappen veranderen. Een vers afgezet  $\text{CO}_2$ -ijsmonster verstrooit licht in het golflengtebereik van 250 - 750 nm. Na een bepaalde periode leiden spontane ijstructuurovergangen tot een transparante ijsstructuur. De snelheid waarmee deze overgangen plaatsvinden, wordt beïnvloed door de dikte van het ijsmonster en de temperatuur waarbij het werd afgezet. Bij ijsmonsters van slechts enkele micrometers dik kunnen deze overgangen enkele uren tot dagen duren. Hoewel dit onbeduidend is in vergelijking met astronomische tijdschalen, is het een belangrijke factor waarmee rekening moet worden gehouden bij het bestuderen van  $\text{CO}_2$ -ijs in een laboratoriumomgeving.

III) Fullerenen bestaande uit 44 tot 70 koolstofatomen hebben IR-pieken tussen 6 - 9  $\mu\text{m}$  die kunnen bijdragen aan het waargenomen emissieprofiel in de richting van fullereenrijke planetaire nevels. Hun trillingsspectra alleen kunnen het emissieplateau van 10 - 13  $\mu\text{m}$  dat in deze objecten wordt waargenomen, niet verklaren.