



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).

Sumário em Português

O espaço entre as estrelas, ou meio interestelar (MI), é preenchido com um material rarefeito que consiste de átomos, moléculas e partículas sólidas (poeira interestelar). Em resposta a perturbações nesse meio, esse material pode colapsar gravitacionalmente, resultando na formação de estruturas mais densas, conhecidas como nuvens moleculares. As nuvens moleculares são o local onde estrelas e planetas se formam (ver Figura 3). Ao longo de todo o seu processo evolutivo, que começa com a sua formação e termina com a sua "morte", as estrelas passam por diversos estágios evolutivos. Em cada um desses estágios, fatores como a temperatura do meio e o campo de radiação ao redor da estrela apresentam variações significativas. Como resultado, a composição molecular do material nas proximidades da estrela (ou protoestrela, no caso de estrelas em formação) varia durante todo o ciclo de vida estelar. A investigação da composição molecular de objetos nesses diferentes estágios possibilita a compreensão não somente da evolução química em ambientes extraterrestres, mas também das condições físicas presentes nesses ambientes, e da estrutura e formação de objetos em diferentes etapas do ciclo de vida das estrelas.

Nas regiões densas e protegidas de nuvens moleculares, a temperatura pode chegar a 10 K ($\sim 263^\circ\text{C}$). Nessas temperaturas, átomos e moléculas da fase gasosa aderem à superfície dos grãos de poeira interestelar, revestindo-os com uma camada de material congelado. Este material, conhecido como gelo astrofísico, tem um papel importante na química do MI. Na superfície do gelo astrofísico, átomos e moléculas encontram-se próximos uns aos outros, o que facilita reações químicas que não ocorreriam de outra forma, uma vez que colisões na fase gasosa são raras no MI. Além disso, o material sólido (gelo e poeira) absorve a energia que é liberada nas reações químicas, estabilizando a formação de moléculas maiores. Vários estudos experimentais e teóricos que exploraram processos astroquímicos no estado sólido revelaram que uma gama de moléculas pode ser sintetizada sob condições frias análogas às encontradas no interior de nuvens moleculares. Essas moléculas variam desde espécies mais simples, como hidrogênio molecular (H_2), água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2), até moléculas orgânicas complexas (COMs, do inglês *Complex Organic Molecules* - consideradas pelos astrônomos como moléculas contendo uma ligação C-H e no mínimo seis átomos),

. Sumário

como metanol (CH_3OH), outros álcoois, açúcares e aminoácidos, que são moléculas consideradas essenciais para a vida como a conhecemos. Assim, o gelo astrofísico é considerado um reservatório de moléculas orgânicas no espaço.



Figure 3: Região de formação estelar (NGC 3324) na nebulosa da Carina. Esta é uma das primeiras imagens obtidas com o instrumento NIRCam do Telescópio Espacial James Webb (JWST) e mostra uma região em NGC 3324 onde estrelas massivas acabaram de se formar. A superfície da nuvem, representada em tons de vermelho, está sendo empurrada pela radiação das estrelas recém-formadas. A maioria dos pontinhos amarelos que aparecem na região sombreada de vermelho são objetos estelares jovens (estrelas ainda não maduras) dentro da nuvem.

Durante o processo de formação estelar, o material sólido presente na nuvem coagula, formando aglomerados que podem resultar na formação de corpos rochosos maiores, como cometas, luas e planetas. Se as moléculas de gelo astrofísico sobreviverem ao processo de colapso da nuvem molecular e coagulação dos grãos, elas podem ser incorporadas a esses corpos rochosos do sistema planetário em desenvolvimento. Por essas razões, é provável que parte da matéria orgânica de um sistema planetário tenha sua origem química na fase pré-estelar. Também durante o processo de formação estelar, os grãos de poeira podem ser aquecidos, o que resulta na sublimação do gelo astrofísico. As moléculas formadas no gelo, agora na fase gasosa, podem ser detectadas através de observações astronômicas na faixa de comprimentos de onda submilimétricos e em rádio, usando telescópios como o *Atacama Large*

Millimeter/Submillimeter Array (ALMA) e o *Green Bank Telescope* (GBT).

Os avanços no conhecimento da química interestelar se devem, em grande parte, à detecção de moléculas no MI por meio de diferentes telescópios. Esses telescópios, terrestres e espaciais, cobrem uma ampla gama do espectro eletromagnético. O Telescópio Espacial James Webb (JWST, do inglês *James Webb Space Telescope*) foi lançado em 25 de dezembro de 2021 e fornece dados observacionais desde julho de 2022. O JWST é um telescópio que realiza observações em comprimentos de onda no infravermelho (IV), cobrindo a faixa de 0.6 a 28 μm . Com sensibilidade maior que outros telescópios no IV e alta resolução espacial e espectral, o JWST é capaz de detectar as assinaturas espectrais de moléculas orgânicas complexas em observações de gelos astrofísicos. Identificar essas moléculas em vários ambientes astronômicos fornecerão informações sobre como e onde as moléculas orgânicas são formadas no espaço. No entanto, para identificar com precisão as moléculas nas observações do JWST, é essencial ter conhecimento prévio dos espectro IV das moléculas estudadas. O foco principal **dessa tese** é investigar experimentalmente o espectro IV de moléculas encontradas no MI, com ênfase em moléculas orgânicas complexas que são esperadas estar presentes em gelos astrofísicos.

Como observamos gelos astrofísicos?

Moléculas presentes em gelos astrofísicos são identificadas através de seus padrões de absorção de luz infravermelha. Quando moléculas absorvem radiação IV de energias específicas, ou seja, em comprimentos de onda específicos, elas vibram. As frequências específicas no IV nas quais uma molécula pode absorver dependem de sua estrutura e, portanto, constituem um padrão característico que funciona como uma impressão digital molecular. Isso torna a espectroscopia IV uma ferramenta amplamente usada em laboratórios de química analítica. Para medir o espectro infravermelho de uma amostra, essa deve ser iluminada por uma fonte de luz IV. Detectores de radiação IV, posicionados entre a amostra e a fonte de luz, medem a quantidade de luz absorvida pela amostra em função do comprimento de onda. No laboratório, diferentes fontes de luz são usadas para gerar radiação IV, enquanto no MI, estrelas maduras e estrelas em formação (YSOs, do inglês *Young Stellar Objects*) atuam como "lâmpadas infravermelha no espaço". Ao comparar as características de absorção de um espectro astronômico com o espectros de referência de medidos em laboratório, a composição e as propriedades do gelo astrofísico podem ser determinadas. Isso é essencial para entender o papel o gelo astrofísico na evolução cosmoquímica da matéria e como isso

contribui para a composição química dos sistemas planetários.

Até o momento, menos de dez moléculas foram identificadas inequivocamente em observações de gelo astrofísico, estas são H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , NH_3 , CH_3OH , OCS , OCN^- , $^{13}\text{CO}_2$ e ^{13}CO . Algumas outras espécies, como NH_4^+ e moléculas orgânicas maiores podem também estar presentes nas observações, mas nenhuma detecção definitiva foi possível. Esse baixo número de detecções contrasta com o número muito maior de moléculas identificadas na fase gasosa no MI, que chega a quase 300. Também notável é o fato de que a única COM detectada em gelos astrofísicos é o metanol. Isso é surpreendente, já que o gelo astrofísico é considerado o local onde essas moléculas orgânicas são formadas. A não detecção dessas espécies na fase sólida se deve a alguns desafios relacionados à detecção de COMs em gelos astrofísicos. Em primeiro lugar, não se espera que as abundâncias de COMs sejam altas, figurando no nível de alguns poucos por cento em relação a H_2O ($\leq 5\%$). Levando em conta essas abundâncias, somente alguns poucos modos vibracionais ativos no IV apresentam uma intensidade suficiente para serem detectados com a sensibilidade dos telescópios anteriores. Além disso, diferentes moléculas possuem grupos funcionais semelhantes, o que causa a sobreposição de suas bandas de absorção no IV. Assim, é possível identificar uma família de moléculas, mas raramente uma espécie individual. Além disso, o perfil espectral das moléculas no estado sólido é influenciado por fatores como temperatura do gelo, interação com as moléculas vizinhas e a estrutura do material sólido. Portanto, para identificar com precisão e extrair informações sobre as condições físicas e químicas em que essas moléculas se formam no espaço, é essencial ter acesso a uma ampla gama de espectros laboratoriais de moléculas medidas em condições experimentais variadas, como composição e temperatura da amostra e concentração de diferentes moléculas na mistura.

Gelos astrofísicos no laboratório: IRASIS

Os gelos astrofísicos são encontrados em regiões do MI caracterizadas por densidades de gás que variam de aproximadamente 10^3 a 10^6 partículas/ cm^3 , ordens de magnitude menor que a densidade na atmosfera terrestre (cerca de 10^{19} partículas/ cm^3). Além disso, o gelo astrofísico pode existir em temperaturas que variam de aproximadamente 10 a 150 K (-263°C a -123°C). Assim, produzir análogos de gelo astrofísico em um ambiente de laboratório requer o uso de configurações experimentais capazes de criar vácuo e temperaturas criogênicas. O Laboratório de Astrofísica do Observatório de Leiden (*Laboratory for Astrophysics/Leiden Observatory*) emprega vários

aparatos experimentais para criar essas condições extremas. Nesta tese foram utilizados dois aparatos experimentais: IRASIS (do inglês *InfraRed Absorption Setup for Ice Spectroscopy*, ver Figura 4) e OASIS (do inglês *Optical Absorption Setup for Ice Spectroscopy*). IRASIS é usado para medir espectros IV em alta resolução de amostras de gelo sob condições semelhantes as do MI. Esse aparato experimental consiste em uma câmara de ultra-alto vácuo que abriga um cristal, transparente à radiação IV, que é usado como substrato para o crescimento das amostras de gelo. Esse substrato é termicamente conectado a um criostato e pode ser resfriado a temperaturas tão baixas quanto 15 K. Misturas gasosas contendo as moléculas de interesse podem ser preparadas e introduzidas na câmara de vácuo do IRASIS. Quando as moléculas colidem com o substrato frio, elas aderem (adsorvem) à sua superfície, formando uma camada de material congelado, o chamado análogo do gelo astrofísico. Ao incidir luz IV sobre esta amostra, a absorção de luz das diferentes moléculas pode ser medida e estudada. Além dos espectros IV, a luz que é absorvida por molécula no gelo é quantificada, permitindo determinar a força da banda dos diferentes modos vibracionais da molécula. A força da banda é um parâmetro importante para a astroquímica, pois permite quantificar moléculas em um espectro astronômico. Todos os dados de espectroscopia derivados nos trabalhos aqui compilados estão disponíveis publicamente através do LIDA (do inglês *Leiden Ice Database for Astrochemistry*), o banco de dados de espectros infravermelho compilado pelo Laboratório de Astrofísica do Observatório de Leiden.

O aparato experimental OASIS é usado para investigar a interação da luz visível e ultravioleta com amostras de gelo. O aparato consiste em uma câmara de vácuo que abriga um espelho conectado a um criostato. Amostras de gelo de alguns micrômetros podem ser formadas na superfície do espelho e iluminadas com luz na faixa do ultravioleta e visível usando uma lâmpada de arco de xenônio (na faixa de 250-750 nm) e um feixe de laser HeNe vermelho (632,8 nm). Ao incidir na superfície do gelo, parte da luz dessas fontes é refratada dentro do gelo e parte é refletida pela superfície. O padrão de interferência resultante da interação dos feixes refletido e refratado é registrado individualmente para o laser e para a luz da lâmpada de arco de xenônio. No caso da luz do laser, o padrão de interferência é medido usando-se um fotodetector e um para a lâmpada de arco xenônio a medida é feita por um espectrômetro. A análise do padrão de interferência durante o crescimento do gelo permite derivar o índice de refração do material na faixa de 750 - 250 nm. A análise do padrão de interferência após o crescimento do gelo permite monitorar as mudanças estruturais do gelo. Detalhes de ambos aparatos experimentais são apresentados no Capítulo 2.



Figure 4: Foto do aparato experimental IRASIS, dedicado a estudar os espectros IV de análogos de gelo astrofísicos.

Sobre esta tese

Os capítulos 3, 4 e 5 desta tese descrevem a investigação das propriedades de absorção de três moléculas orgânicas importantes no contexto astroquímico: acetona (CH_3COCH_3), metilamina (CH_3NH_2) e cianeto de metila (ou acetonitrila, CH_3CN). Essas moléculas foram detectadas em diferentes ambientes astronômicos na fase gasosa, embora seja esperado que sua formação ocorra em gelos astrofísicos. Os estudos apresentados nessa tese analisam as mudanças no perfil de absorção, na faixa de 2,5 - 20 μm , dessas moléculas quando misturadas com outras moléculas que compõem gelos astrofísicos (por exemplo, H_2O , CO_2 e CO) e para temperaturas entre 15 - 160 K. Além disso, o índice de refração e a força da banda dos modos vibracionais dessas moléculas são medidos. Nesta tese, os espectros de laboratório são comparados a observações de gelo astrofísico, feitas por telescópios como Spitzer e ISO, e ajudam a determinar o limite superior para a abundância dessas moléculas nas observações.

Além das interações com a luz infravermelha, a interação de amostras de gelo com

luz visível e ultravioleta também podem ser investigadas no laboratório. Essas propriedades são importantes para o estudo de superfícies congeladas no Sistema Solar (por exemplo, superfícies lunares), que constantemente recebem radiação solar. O Capítulo 6 dessa tese reporta o estudo da interação da luz, na faixa de comprimento de onda entre 250 - 750 nm, com gelos de monóxido de carbono (CO) usando o aparato experimental OASIS. Ao monitorar a luz refletida por essas amostras, é possível detectar mudanças estruturais que ocorrem no gelo.

O capítulo 7 desta tese deixa a pesquisa com gelo e apresenta um estudo teórico que explora as características de estabilidade e absorção vibracional de fulerenos. Essas moléculas são compostas apenas por átomos de carbono e exibem uma estrutura semelhante a uma gaiola. C_{60} , C_{70} e C_{60}^+ foram identificados na fase gasosa em diferentes ambientes astronômicos. Sua presença levanta questões sobre a potencial existência de outras espécies de fulereno no MI. Medir o espectro IR dessas moléculas por meio de experimentos não é trivial do ponto de vista experimental. Assim, métodos computacionais de mecânica quântica são usados para calcular a estrutura eletrônica e as propriedades dessas moléculas, o que inclui as frequências vibracionais. No capítulo 7, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês, *Density Functional Theory*) é usada para calcular a frequência vibracional de fulerenos contendo de 44 a 70 átomos de carbono. Os espectros obtidos são comparados com o espectro astronômico de nebulosas planetárias, possibilitando avaliar a presença dessas moléculas nesses objetos.

As principais conclusões dos trabalhos apresentados nesta tese são resumidas a seguir:

I) Medidas laboratoriais do espectro infravermelho de moléculas em condições análogas as encontradas no MI são essenciais para entender as observações de gelos astrofísicos.

A comparação das observações com espectros obtidos em laboratório em diferentes condições nos permite determinar informações sobre a temperatura e como as moléculas estão misturadas no gelo astrofísico. Nos capítulos 3, 4 e 5 desta tese, o trabalho espectroscópico foi feito para permitir pesquisas futuras de acetona, metilamina e cianeto de metila em observações de gelo astrofísico com JWST. A partir da análise espectral dessas moléculas, pode-se extrair as seguintes conclusões:

- As bandas de absorção em 5,85, 7,34 e 8,14 μm apresentam maior potencial para identificar acetona em observações de gelo astrofísico.
- A identificação de metilamina em gelos astrofísicos será desafiadora, porque suas principais bandas de absorção ocorrem na mesma região das bandas de absorção

de H_2O e NH_3 . Sob esta ressalva, as bandas em 3,45 e 8,62 μm têm o maior potencial para identificar metilamina em observações de gelo. Considerando a banda de absorção em 3,45 μm , o limite superior para a abundância de metilamina em YSOs é estimado em cerca de $\leq 4\%$ em relação a H_2O .

- As bandas de absorção em 4,44 e 9,60 μm apresentam o maior potencial para identificar cianeto de metila em observações de gelo astrofísico. Usando essas bandas, a abundância de cianeto de metila foi estimada em diversas observações de YSOs. Os valores estimados variam de alguns poucos por cento até no máximo 4,1% em relação ao gelo de H_2O .

II) Transições estruturais no gelo de CO após sua deposição alteram suas propriedades de espalhamento. Foi verificado que, após a deposição de gelo de CO de alguns micrômetros, transições estruturais espontâneas morfologia levam a amostra de gelo de uma estrutura que espalha a maior parte da luz incidente a uma estrutura transparente transparente. A velocidade com que essas transições ocorrem é influenciada pela espessura da amostra de gelo e pela temperatura em que a amostra foi depositada, e levam de algumas horas até dias para ocorrer. Embora isso seja insignificante quando comparado a escalas de tempo astronômicas, essas transições devem ser levadas em consideração ao estudar gelos de CO em laboratório.

III) Fullerenos contendo 44 até 70 átomos de carbono têm modos IV ativos entre 6 – 9 μm . As bandas presentes nessa região que podem contribuir para o perfil de emissão observado em nebulosas planetárias onde fullerenos já foram detectados. Entretanto, o espectro infravermelho dessas moléculas não podem explicar o perfil de emissão entre 10 - 13 μm observado nos mesmos objetos.