



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Transformation and sublimation of interstellar ices: insights from laboratory experiments and astronomical observations

De Carvalho Santos, J.

Citation

De Carvalho Santos, J. (2025, July 2). *Transformation and sublimation of interstellar ices: insights from laboratory experiments and astronomical observations*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4252309>

Version: Publisher's Version

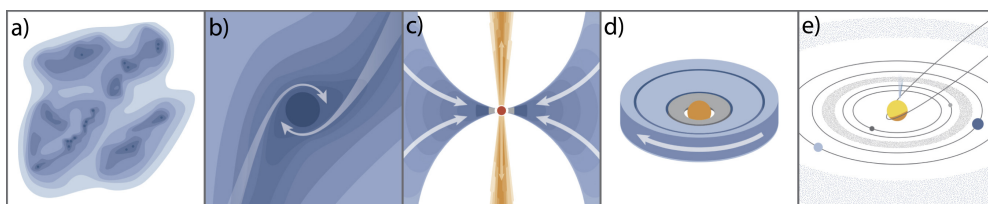
License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/4252309>

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

NEDERLANDSE SAMENVATTING

Sterren ontstaan in immense, inhomogene wolken van gas en stof die door de ruimte zweven. Na verloop van tijd verzamelen de dichtere delen binnen deze wolken genoeg materiaal om onder hun eigen zwaartekracht in te storten, waardoor een jonge ster ontstaat. Rond elke pasgeboren ster bevindt zich een draaiende schijf van achtergebleven materiaal, waarin planeten, manen, asteroïden en kometen geleidelijk hun vorm krijgen (Figuur 1).



Figuur 1: Fasen van ster- en planeetvorming in zonachtige systemen. (a) Er ontstaan dichte delen in inhomogene wolken van gas en stof. (b en c) Deze delen storten in onder de zwaartekracht en vormen een jonge ster. (d) Het omringende materiaal wordt verspreid, waarna een jonge ster met een schijf overblijft waarin planeten kunnen ontstaan. (e) Uiteindelijk verdwijnt de schijf en ontstaat een planetenstelsel. Afkomstig van Öberg & Bergin (2021).

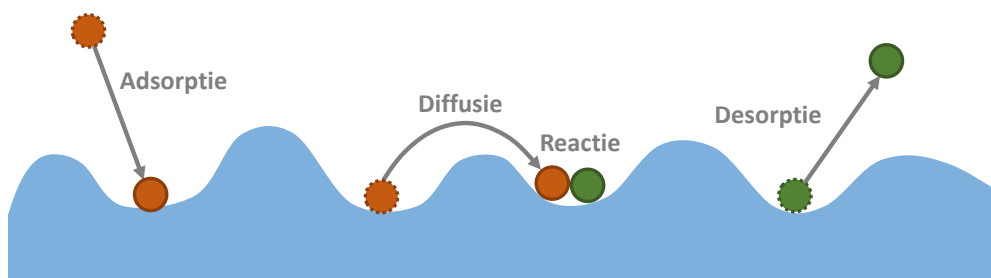
Deze sterrenkraamkamers—waaruit uiteindelijk de onderdelen van een planetenstelsel ontstaan—bestaan voor ongeveer 99% uit gas en slechts 1% uit stof. Ondanks het feit dat stof schaars is vergeleken met gas, speelt het een grote rol: het biedt oppervlak voor verschillende chemische reacties. Op deze kleine deeltjes, kleiner dan de breedte van een menselijk haar, combineren atomen en moleculen zich om essentiële ingrediënten voor het leven te vormen, zoals water en organische verbindingen. Terwijl deze soorten zich ophopen, creëren ze een laag van bevroren materiaal—bekend als interstellair ijs—die de stofdeeltjes omhult. Wanneer een jonge ster ontstaat en zijn omgeving opwarmt, ervaren de bevroren stofdeeltjes die dicht genoeg bij de ster komen hogere temperaturen. Dit veroorzaakt dat het ijs sublimeert, waardoor het materiaal dat voorheen in vaste vorm was, vrijkomt als gas.

Interstellaire ijsprocessen

Stofdeeltjes—en het ijs dat zich erop vormt—creëren een vruchtbare omgeving waar chemie kan gedijen. Ten eerste, omdat de temperaturen in interstellaire wolken extreem laag zijn (rond de 10 K, of -263°C), blijven gasfase-moleculen gemakkelijk plakken aan het koude oppervlak van het stof. Dit maakt het mogelijk voor moleculen en atomen om zich op te hopen, makkelijker met elkaar in contact te komen en te reageren. Ten tweede biedt het oppervlak een manier om de overvloedige energie die vrijkomt bij een reactie kwijt te raken. Dit helpt de pas gevormde moleculen om zich te stabiliseren, zodat ze niet meteen uit elkaar vallen—een veelvoorkomend probleem voor chemische reacties in de gasfase in interstellaire wolken.

Al met al spelen de fysisch-chemische processen die plaatsvinden in interstellair ijs een centrale rol bij het bepalen van de moleculaire samenstelling van de gebieden waar

sterren en planeten beginnen te vormen. Deze ijsprocessen kunnen in het algemeen worden onderverdeeld in vier hoofdgroepen (Figuur 2): adsorptie, desorptie, diffusie en reactie. Wanneer een gasfase-molecuul een koud stofdeeltje tegenkomt en aan het oppervlak blijft kleven, noemen we dit adsorptie. Tegenovergesteld, als een geadsorbeerd molecuul genoeg energie krijgt om de krachten die het aan het oppervlak vasthouden te overwinnen, komt het in de gasfase in een proces dat desorptie wordt genoemd. Moleculen op het oppervlak kunnen zich ook verplaatsen zonder het oppervlak te verlaten, in een reeks bewegingen die diffusie wordt genoemd. Ten slotte, wanneer twee atomen of moleculen onder de juiste omstandigheden met elkaar in contact komen, kan een reactie plaatsvinden, wat resulteert in de vorming van nieuw molecuul.



Figuur 2: Cartoon van de vier categorieën van ijsprocessen: adsorptie, desorptie, diffusie en reactie.

De interactie tussen deze ijsprocessen bepaalt welke moleculen worden gevormd of vernietigd op stofdeeltjes, evenals hoe en wanneer ze in de gasfase komen. Het ontrafelen van de uitkomsten van deze ijsprocessen is daarom essentieel voor het begrijpen van welke moleculen worden geproduceerd in pre-stellare en proto-stellare omgevingen en in welke mate ze kunnen worden opgenomen in vormende planetesimalen. Dit is het hoofddoel van dit proefschrift.

Astrochemie in het laboratorium

Vanwege de grote afstand tussen de aarde en de interstellare wolken waar ijs groeit (meestal meer dan 100 pc, of 325 lichtjaar), is direct experimenteren met de bevroren stofdeeltjes in deze regio's niet mogelijk. Ruimtemissies zoals Rosetta, die de komeet 67P/Churyumov–Gerasimenko bestudeerde, en sample-return missies zoals Hayabusa en OSIRIS-REx, kunnen enig inzicht bieden in het lot van interstellair ijs nadat het onderdeel is geworden van kometen of asteroïden; maar de eerdere fasen blijven buiten bereik. Om de chemie die plaatsvindt in deze eerdere fasen te bestuderen, recreëren we de fysische omstandigheden van hun omgevingen in laboratoria hier op aarde. Dit wordt mogelijk gemaakt door geavanceerde experimentele opstellingen die extreem lage temperaturen (rond de 10 K, of -263°C) en druk (rond de 10^{-10} mbar, of bijna een biljard keer lager dan atmosferische druk) kunnen bereiken. Deze apparaten stellen ons in staat niet alleen de vorming en evolutie van interstellair ijs te simuleren, maar ook processen te versnellen die normaal gesproken minstens miljoenen jaren zouden duren, en deze te verkorten tot tijdschalen van slechts een paar uur. Deze gecontroleerde experimenten stellen ons ook in staat specifieke mechanismes in vereenvoudigde systemen te isoleren en te bestuderen, wat een meer gerichte kijk biedt op de bestudeerde chemie.

In dit proefschrift zijn verschillende van dergelijke vacuüm-cryogene apparaten gebruikt. Het belangrijkste apparaat was SURFRESIDE³, dat zich bevindt in de Universiteit Leiden in Nederland, dat speciaal is gebouwd om oppervlakte-reacties op interstellaire ijsanalogen te bestuderen die in gang worden gezet door atomen en radicalen. Andere opstellingen die in dit proefschrift worden gepresenteerd zijn LISA (Radboud Universiteit, Nederland), dat zich richt op de interactie van interstellaire ijsanalogen met infraroodlicht; en SPACE-KITTEN (Harvard University, Verenigde Staten), ontworpen om te onderzoeken hoe ijs reageert op thermische processen die opwarming door een jonge ster nabootsen.

Observationele astrochemie

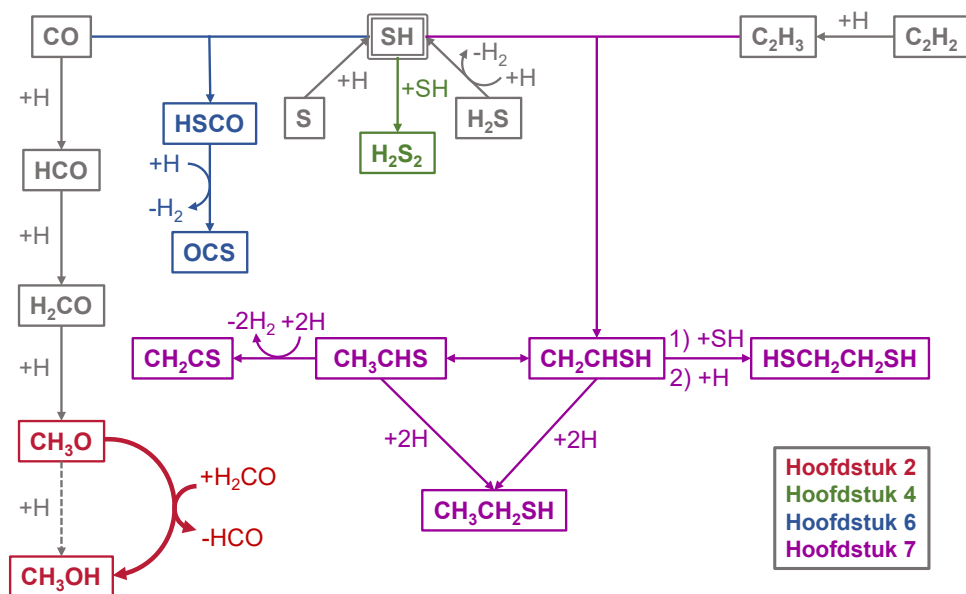
Om zinvolle experimenten te bedenken, moeten we eerst weten welke moleculen aanwezig zijn in verschillende gebieden in de ruimte, en in welke fysische toestand. Hiervoor zijn waarnemingen essentieel, omdat deze het enige directe, empirische bewijs leveren van de chemische inventaris van gebieden waar sterren en planeten zich vormen. Waarnemingen stellen ons ook in staat om hypothesen te testen en te valideren die zijn afgeleid van laboratoriumexperimenten en modellen van interstellaire chemische evolutie. Op deze manier vormen waarnemingen een fundamenteel onderdeel van astrochemisch onderzoek, en verankeren ze experimentele en theoretische onderzoeken in echte astronomische gegevens.

In dit proefschrift zijn twee soorten astronomische waarnemingen bijzonder relevant: die gedaan op radiofrequenties en die gedaan met behulp van infraroodlicht. Radio-waarnemingen stellen ons in staat moleculen te detecteren die aanwezig zijn in de gasfase van interstellaire omgevingen, waaronder soorten die ooit in ijs waren bevroren en sindsdien zijn gesublimeerd. Deze waarnemingen worden uitgevoerd met behulp van radio-antennes, hetzij individueel of in gecoördineerde verzamelingen van telescopen die interferometers worden genoemd. Infraroodwaarnemingen zijn daarentegen cruciaal voor het detecteren van moleculen in ijs, die onzichtbaar blijven bij radiofrequenties. Samen bieden deze twee technieken complementaire inzichten in de chemische samenstelling van ster- en planeetvormingsgebieden.

Dit proefschrift

Dit proefschrift onderzoekt de fysisch-chemische evolutie van interstellair ijs tijdens de verschillende stadia van ster- en planeetvorming. Dit omvat het begrijpen van hun vormingsmechanismen in koude moleculaire wolken, hun transformatie tijdens ster- en planeetvorming, en hun uiteindelijke sublimatie en mogelijke incorporatie in vormende planeten en planetesimalen. Om dit te bereiken combineren we experimenten die gebruik maken van apparatuur die interstellaire omstandigheden nabootsen met astronomische waarnemingen van de moleculaire samenstelling in deze omgevingen. De chemische paden die in dit proefschrift zijn ontdekt, worden benadrukt in Figuur 3, en hieronder volgt een samenvatting van de belangrijkste bevindingen uit elk hoofdstuk:

Hoofdstuk 2. In dit hoofdstuk bestuderen we de vorming van methanol (CH_3OH) ijs, een cruciaal bestanddeel van interstellair ijs dat fungeert als een belangrijke voorganger van complexe organische moleculen in de ruimte. Onze experimentele resultaten tonen aan dat de dominante laatste stap in het pad voor methanolvorming plaatsvindt via een reactie tussen CH_3O en H_2CO , in plaats van het eerder voorgestelde mechanismen waarbij CH_3O en H betrokken zijn. Deze bevindingen komen overeen



Figuur 3: Samenvatting van de interstellaire ijsreactie routes die in dit proefschrift zijn ontdekt.

met theoretische modelvoorspellingen onder laboratoriumomstandigheden, die vervolgens uitgebreid kunnen worden naar situaties die representatief zijn voor interstellaire wolken, en die suggereren dat dit alternatieve mechanisme ook het dominante proces in de ruimte is. Dit heeft belangrijke implicaties voor het modelleren van de chemie van deze omgevingen en het interpreteren van de verdeling van gedeutereerd methanol in deze gebieden.

Hoofdstuk 3. Dit hoofdstuk onderzoekt experimenteel de invloed van infrarode straling op interstellair ijs, waarbij wordt aangetoond dat infraroodlicht dat in resonantie is met de vibraties van ijsmoleculen, structurele herschikkingen kan induceren en zelfs de desorptie van ijsmateriaal kan veroorzaken. Deze effecten hebben mogelijke implicaties voor de waargenomen hoeveelheden complexe moleculen, met name degenen die vermoedelijk in ijs worden gevormd, en die in de gasfase worden gezien in gebieden waar thermische sublimatie niet mogelijk is.

Hoofdstuk 4. In dit hoofdstuk onderzoeken we de interactie tussen vast H₂S, een belangrijke vluchtige zwaveldrager in interstellair ijs, en waterstofatomen in het laboratorium. We tonen aan dat H₂S reageert met waterstof om HS radicalen en H₂ te vormen, waarbij het meeste van de HS ofwel combineert om H₂S₂ te vormen of opnieuw reageert met waterstof om H₂S te hervormen. Een significant deel van het hervormde H₂S sublimeert onmiddellijk door de overvloedige vormingsenergie, wat leidt tot een verlies van H₂S ijs. In deze studie ontwikkelen we een nieuwe manier om deze door chemie geïnduceerde desorptie direct te kwantificeren en de bijdrage hiervan in de vorming van H₂S₂ te onderscheiden van de vernietiging van het oorspronkelijke H₂S ijs.

Hoofdstuk 5. In dit hoofdstuk karakteriseren we experimenteel het desorptiegedrag van H_2S ijs. We bepalen hoe sterk H_2S hecht aan zichzelf en aan waterijs –het belangrijkste bestanddeel van interstellair ijs– door het desorptiegedrag te meten wanneer het wordt gedeponereerd als puur H_2S ijs op waterijs. We onderzoeken ook het desorptiegedrag van H_2S in gemengd ijs dat veelal water bevat en vinden dat een verrassend groot deel van het H_2S gevangen blijft, zelfs boven de normale sublimatie-temperatuur. Met behulp van deze resultaten maken we een schatting van de locatie van de fase-overgang van ijs naar gas van H_2S in een planeetvormende schijf en vinden we dat H_2S waarschijnlijk in vaste vorm blijft in het gebied waar kometen en ijzige planetesimalen zich vormen.

Hoofdstuk 6. In dit hoofdstuk bouwen we voort op de bevindingen uit Hoofdstuk 4 en onderzoeken we experimenteel het chemische netwerk dat ontstaat door interacties tussen HS, CO en H. We vinden dat dit netwerk leidt tot de vorming van OCS ijs–een belangrijk vluchtig zwavelhoudend molecuul in interstellair ijs–zelfs onder ongunstige omstandigheden zoals een schaarste aan H-atomen. We stellen ook dat deze nieuwe potentiële route om OCS in ijs te vormen zich kan voordoen gedurende een lang deel van de levensduur van een wolk, en meer overeenkomt met de voorgestelde ijsfase (en dus de tijdschaal van de instorting van de wolk) waarin OCS wordt gedacht te worden waargenomen, dan andere veelvoorkomende voorgestelde mechanismen voor OCS vorming.

Hoofdstuk 7. Dit hoofdstuk breidt de zwavel-ijschemie uit die werd onderzocht in Hoofdstukken 4 en 6 door experimenteel de vorming van zwavelhoudende complexe organische moleculen met twee koolstofatomen te onderzoeken. We bestuderen de reacties van HS met C_2H_2 en H en vinden dat dit netwerk leidt tot een rijke chemie, waarbij minstens zes zwavelhoudende producten worden gevormd, waarvan vijf organisch. Het dominante product is ethaanthiol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$) –een molecuul dat al is gedetecteerd in de interstellaire gasfase– dat lijkt te fungeren als een chemische put, en dus efficiënt wordt gevormd zolang er waterstofatomen aanwezig zijn, ten koste van de andere producten.

Hoofdstuk 8. In dit hoofdstuk presenteren we gasfase waarnemingen van twee belangrijke vluchtige zwaveldragers, OCS en SO_2 , rondom een groot aantal massieve jonge, vormende sterren. We vinden dat hun hoeveelheid ten opzichte van methanol (CH_3OH ; een veelvoorkomend referentiemolecuul dat in ijsen wordt aangetroffen), geen consistente trend met de helderheid van de sterren. Dit suggereert dat beide moleculen voornamelijk in ijs worden gevormd voordat de ster zelf is gevormd –in wolken dus. Ondanks deze gedeelde oorsprong wijzen hun abundantie verdelingen, en hoe ze zich verhouden tot ijs waarnemingen, op verschillende historische paden: OCS lijkt later in de evolutie van de wolk te vormen, samen met CH_3OH ijs, terwijl SO_2 waarschijnlijk eerder wordt gevormd, gelijktijdig met H_2O ijs, en/of mogelijk significant verandert nadat het sublimeert, door gasfasereacties dicht bij de vormende ster.

Hoofdstuk 9. In dit hoofdstuk presenteren we gasfase waarnemingen van het organische molecuul CH_3CCH rondom een massieve jonge ster die wordt gevormd. Dit molecuul, dat wordt gedacht te worden gevormd via een combinatie van gas- en ijschemie, wordt vaak gebruikt om gas temperaturen te traceren. Door de kinematica van het gas te analyseren, concluderen we dat de emissie waarschijnlijk wordt gedomineerd door de rustige, buitenste lagen van het omhulsel rond de protoster en waarschijnlijk twee verschillende componenten bevat – de ene warmer dan de andere. Daarnaast

kunnen we dankzij de spectroscopische eigenschappen van CH_3CCH indirect het hele temperatuurbereik van dit gas in meer detail traceren dan normaal mogelijk is met waarnemingen van een enkele radio-telescoop.

Toekomstperspectief

Samenvattend toont dit proefschrift aan hoe laboratoriumexperimenten en telescoopwaarnemingen samenwerken om het chemische verhaal te onthullen van het ijs en gas waaruit sterren en planeten vormen. Dit is een opwindend tijdperk voor dit veld, dankzij de geavanceerde laboratoriumtechnologie en krachtige telescopen zoals ALMA en JWST, die een ongekende blik bieden op de bouwstenen van planeten en planetesimalen, zowel in gas als in ijs. JWST biedt ook nieuwe inzichten in de materialen die aanwezig zijn in gebieden waar planeten zich vormen. Deze gezamenlijke inspanningen van waarnemingen, laboratoriumwerk en computermodellen zullen ons binnenkort het beste beeld geven van de chemie die speelt in de geboorteplaatsen van planeten.