Universiteit
Leiden
The Netherlands

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

Carvalho Santos, J. de

Citation

Carvalho Santos, J. de. (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).

Resumo em Português

As estrelas nascem em imensas nuvens inhomogêneas de gás e poeira que flutuam pelo espaço. Com o tempo, bolsões mais densos dentro dessas nuvens acumulam material suficiente para colapsar sob sua própria gravidade, dando origem a uma estrela jovem. Ao redor de cada estrela recém-nascida existe um disco giratório de material remanescente da nuvem, onde planetas, luas, asteroides e cometas começam a se formar gradualmente (Figura 1).

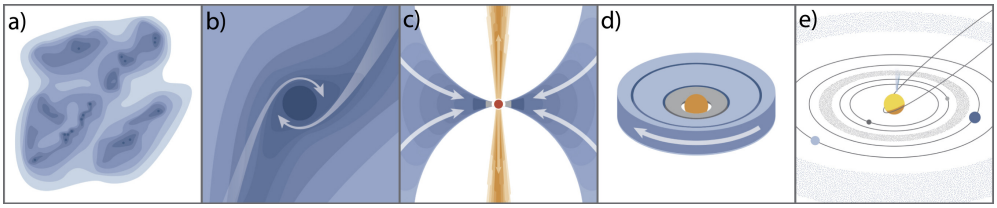

Figura 1: Estágios da formação de estrelas e planetas em sistemas semelhantes ao Sol. (a) Bolsões densos existem em nuvens inhomogêneas de gás e poeira. (b e c) Esses bolsões colapsam sob a própria gravidade para formar uma estrela jovem. (d) O material da nuvem ao redor é disperso, deixando uma estrela jovem com um disco onde planetas podem se formar. (e) Eventualmente, o disco desaparece e dá origem a um sistema planetário. Adaptado de Öberg & Bergin (2021).

Essas nuvens de estrelas em formação — cujo material eventualmente forma os corpos do sistema solar — são compostas por cerca de 99% de gás e apenas 1% de poeira. No entanto, apesar de sua escassez em relação ao gás, os grãos de poeira desempenham um papel desproporcional: eles fornecem superfícies onde várias reações químicas ocorrem. Nesses pequenos grãos, menores que a largura de um fio de cabelo humano, átomos e moléculas se combinam para formar ingredientes essenciais para a vida, incluindo água e compostos orgânicos. À medida que essas espécies se acumulam, elas criam uma camada de material congelado — conhecida como gelo interestelar — que envolve os grãos de poeira. Quando uma estrela jovem se forma e aquece seus arredores, os grãos congelados que se aproximam o suficiente experienciam um aumento de temperatura que faz com que os gelos sublimem, liberando para o gás o material que estava anteriormente preso na forma sólida.

Processos em gelos interestelar

Os grãos de poeira — e os gelos que se formam sobre eles — criam um ambiente fértil para que a química possa florescer. Primeiramente, porque as temperaturas nas nuvens interestelares são extremamente baixas (cerca de 10 K, ou –263°C), as moléculas na fase gasosa se aderem facilmente às superfícies frias dos grãos de poeira. Isso permite que espécies químicas se acumulem, entrem em contato de maneira mais

fácil e reagam. Em segundo lugar, a superfície sólida oferece uma maneira de dissipar a energia extra liberada durante a formação das moléculas. Isso ajuda a estabilizar as moléculas recém-formadas, impedindo que se quebrem imediatamente — um obstáculo comum nas reações químicas na fase gasosa em ambientes interestelares.

No geral, os processos físico-químicos que ocorrem nos gelos interestelares desempenham um papel central na composição molecular dos ambientes onde as estrelas e os planetas começam a se formar. Esses processos podem ser agrupados em quatro categorias principais (Figura 2): adsorção, dessorção, difusão e reação. Quando uma molécula da fase gasosa encontra um grão de poeira frio e se adere à sua superfície, isso é chamado de adsorção. Por outro lado, se uma molécula adsorvida ganha energia suficiente para superar as forças que a mantêm presa à superfície, ela é liberada para a fase gasosa em um processo conhecido como dessorção. As moléculas na superfície também podem se mover sem se soltar dela, em um conjunto de movimentos chamado difusão. Finalmente, quando duas espécies entram em contato nas condições certas, uma reação pode ocorrer, resultando na formação de uma nova molécula.

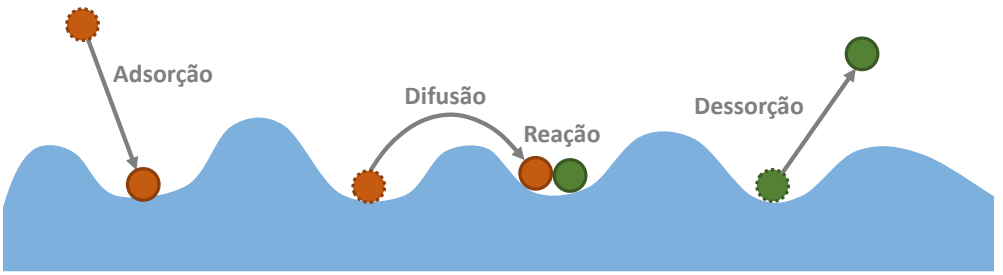

Figura 2: Cartoon dos quatro tipos de processos que ocorrem nos gelos: adsorção, dessorção, difusão e reação.

A interação entre esses processos ocorrendo nos gelos determina quais moléculas são formadas ou destruídas nos grãos de poeira, bem como quando e como elas são liberadas para a fase gasosa. Desvendar os resultados desses processos é, portanto, essencial para entender quais moléculas são produzidas nos ambientes pré-estelares e protostelares e até que ponto elas podem ser incorporadas em planetesimais em formação. Este é o objetivo central desta tese.

Astroquímica experimental

Devido à grande distância entre a Terra e as nuvens interestelares onde os gelos se formam (geralmente a mais de 100 pc, ou 325 anos-luz), experimentos conduzidos diretamente nos grãos de poeira nessas regiões não são viáveis. Missões espaciais como a Rosetta, que visitou o cometa 67P/Churyumov–Gerasimenko, e missões de coleta de amostras como a Hayabusa e a OSIRIS-REx podem oferecer algumas informações sobre o destino dos gelos interestelares depois que se tornam parte de cometas ou asteroides; mas as fases iniciais permanecem fora de alcance. Por isso, para estudar a físico-química que ocorre nessas etapas iniciais, é preciso recriar as condições físicas de seus ambientes em configurações laboratoriais aqui na Terra. Isso é possível graças a experimentos avançados que podem atingir temperaturas e pressões extremamente baixas (cerca de 10 K, ou —263°C; e cerca de 10^{-10} mbar, ou quase um quatrilhão de vezes abaixo da pressão atmosférica). Esses aparelhos não só simulam a formação

e evolução dos gelos interestelares, mas também aceleram processos que naturalmente levariam milhões de anos, condensando-os em poucas horas. Esses experimentos controlados também nos permitem isolar e estudar mecanismos específicos em sistemas simplificados, oferecendo uma visão mais focada da química sendo investigada.

Nesta tese, vários desses aparelhos criogênicos de vácuo foram utilizados. O principal deles foi o SURFRESIDE^3, localizado na Universidade de Leiden, na Holanda, especialmente projetado para estudar as reações de superfície em análogos de gelo interestelar desencadeadas por átomos e radicais. Outros aparatos utilizados nesta tese são o LISA (Universidade Radboud, na Holanda), que foca na interação dos análogos de gelo interestelar com luz infravermelha; e o SPACE-KITTEN (Universidade de Harvard, nos Estados Unidos), projetado para investigar como os gelos respondem ao processamento térmico que imita o aquecimento por uma estrela jovem.

Astroquímica observacional

Para projetar experimentos significativos, precisamos primeiro saber quais moléculas estão presentes em diferentes ambientes espaciais, e em que estado físico elas se encontram. As observações são cruciais para isso, pois fornecem a única evidência empírica direta do inventário químico das regiões onde estrelas e planetas estão se formando. Elas também nos permitem testar e validar hipóteses extraídas de experimentos laboratoriais e modelos de evolução química interestelar. Dessa forma, as observações formam um pilar fundamental da pesquisa astroquímica, ancorando estudos experimentais e teóricos em dados astronômicos reais.

Nesta tese, dois tipos de observações astronômicas são particularmente relevantes: aquelas feitas em radiofrequências e aquelas usando luz infravermelha. Observações de rádio nos permitem detectar moléculas presentes na fase gasosa dos ambientes interestelares, incluindo espécies que estavam outrora congeladas em gelos e que já sublimaram. Essas observações são realizadas usando antenas de rádio, individualmente ou em conjuntos coordenados conhecidos como interferômetros. Observações infravermelhas, por outro lado, são cruciais para detectar moléculas em gelos, que geralmente permanecem invisíveis nas observações em rádio. Juntas, essas duas técnicas oferecem visões complementares da composição química das regiões de formação de estrelas e planetas.

Esta tese

Esta tese investiga a evolução físico-química dos gelos interestelares nas várias etapas da formação de estrelas e planetas. Isso inclui entender seus mecanismos de formação em nuvens moleculares frias, sua transformação durante a formação de estrelas e planetas, e sua eventual sublimação e possível incorporação em planetas e planetesimais em formação. Para alcançar isso, combinamos experimentos utilizando aparelhos que simulam as condições interestelares com observações astronômicas do conteúdo molecular nesses ambientes. As vias químicas descobertas nesta tese estão destacadas na Figura 3, e abaixo está um resumo dos principais achados de cada capítulo:

Capítulo 2. Neste capítulo, estudamos a formação do gelo de metanol (CH_3OH), um dos principais componentes dos gelos interestelares que serve como precursor chave para moléculas orgânicas complexas no espaço. Nossos resultados experimentais demonstram que a etapa final dominante no caminho para a formação do metanol ocorre por meio de uma reação entre CH_3O e H_2CO, em vez do mecanismo previamente

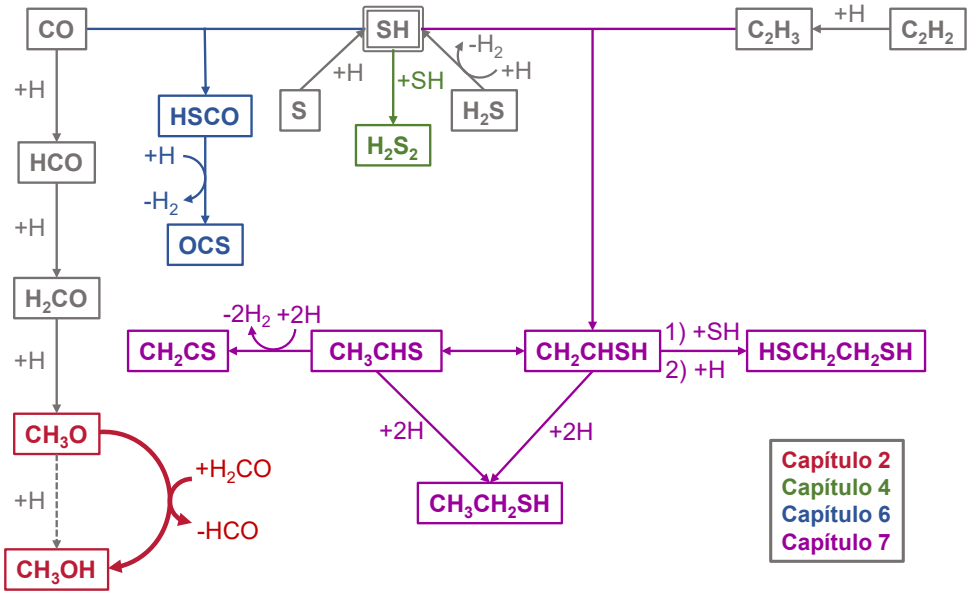

Figura 3: Resumo das rotas de reação em gelos interestelares descobertas nesta tese.

proposto envolvendo CH_3O e H. Esses achados estão alinhados com as previsões de modelos teóricos em condições de laboratório, que por sua vez se estendem para condições representativas de nuvens interestelares e sugerem que esse mecanismo alternativo também seja o processo dominante no espaço. Isso tem implicações significativas para a modelagem da química desses ambientes e para a interpretação da distribuição de metanol deuterado nessas regiões.

Capítulo 3. Este capítulo investiga experimentalmente a influência da radiação infravermelha nos gelos interestelares, descobrindo que a luz infravermelha em ressonância com as vibrações das moléculas de gelo pode induzir rearranjos estruturais e até mesmo desencadear a desorção do material do gelo. Esses efeitos têm implicações potenciais para as abundâncias observadas de moléculas complexas, particularmente aquelas que se pensa serem formadas em gelos, na fase gasosa de regiões onde a sublimação térmica não é viável.

Capítulo 4. Este capítulo explora, em laboratório, a interação entre o H_2S sólido — um reservatório volátil importante de enxofre nos gelos interestelares — e átomos de hidrogênio. Mostramos que H_2S reage com hidrogênio para formar radicais HS e H_2, com a maior parte do HS recombinando-se para formar H_2S_2 ou reagindo novamente com hidrogênio para reformar H_2S. Uma fração significativa do H_2S reformado desorve prontamente devido à sua energia de formação excessiva, resultando em perda do gelo de H_2S. Neste estudo, desenvolvemos uma abordagem inovadora para quantificar diretamente essa desorção induzida pela química e separar sua contribuição da formação de H_2S_2 na destruição líquida do gelo original de H_2S.

Capítulo 5. Este capítulo caracteriza experimentalmente o comportamento de desorção do gelo de H_2S. Determinamos como o H_2S se adere a si mesmo e ao gelo de

água—o principal componente dos gelos interestelares—medindo seu comportamento de desorção quando depositado como gelo puro de H_2S e sobre gelo de água. Também investigamos o comportamento de desorção do H_2S em gelos mistos dominados por água e descobrimos que uma fração surpreendentemente grande de H_2S permanece presa muito acima de sua temperatura normal de sublimação. Usando esses resultados, estimamos a localização em um disco formador de planetas onde H_2S transita do gelo para o gás e encontramos que provavelmente permanece sólido na região onde cometas e planetesimais congelados se formam.

Capítulo 6. Neste capítulo, damos continuidade aos achados do Capítulo 4 e investigamos experimentalmente a rede química iniciada pelas interações entre HS, CO e H. Descobrimos que essa rede leva à formação de gelo de OCS—um importante transportador volátil de enxofre nos gelos interestelares—mesmo em condições desfavoráveis, como a escassez de átomos de hidrogênio. Também argumentamos que essa nova rota potencial para formar OCS em gelos pode ocorrer durante um longo intervalo de tempo na vida de uma nuvem. Ela também é mais consistente com a fase do gelo proposta (e, portanto, o tempo de colapso da nuvem) na qual se pensa que o OCS é observado do que outros mecanismos de formação de OCS comumente invocados.

Capítulo 7. Este capítulo amplia a química dos gelos de enxofre explorada nos Capítulos 4 e 6, investigando experimentalmente a formação de moléculas orgânicas complexas contendo enxofre e dois átomos de carbono. Estudamos as reações de HS com C_2H_2 e H e descobrimos que essa rede leva a uma química rica, produzindo pelo menos seis produtos contendo enxofre, cinco dos quais são orgânicos. O produto dominante é o etanotiol (CH_3CH_2SH)—uma molécula já detectada na fase gasosa interestelar—que parece atuar como um ralo químico, formando-se de maneira eficiente enquanto átomos de hidrogênio estiverem presentes, em detrimento dos outros produtos.

Capítulo 8. Neste capítulo, apresentamos observações na fase gasosa de dois principais reservatórios voláteis de enxofre, OCS e SO_2, em torno de uma grande amostra de estrelas massivas jovens em formação. Descobrimos que suas abundâncias em relação ao metanol (CH_3OH; uma molécula de referência comumemte encontrada em gelos) permanecem surpreendentemente consistentes entre estrelas de diferentes brilho. Isso sugere que ambas as moléculas são predominantemente formadas em gelos antes da formação da própria estrela—ou seja, nas nuvens. No entanto, apesar dessa origem comum, suas distribuições de abundância e como elas se comparam com observações de gelos indicam histórias diferentes: OCS parece se formar mais tarde na evolução da nuvem, em paralelo com o gelo de CH_3OH, enquanto SO_2 provavelmente se forma mais cedo, simultaneamente ao gelo de H_2O, e/ou pode ser significativamente alterado após sublimação devido a reações na fase gasosa ocorrendo perto da estrela em formação.

Capítulo 9. Este capítulo apresenta observações na fase gasosa da molécula orgânica CH_3CCH em torno de uma estrela massiva jovem em formação. Esta molécula, que provavelmente se forma por uma combinação de química gasosa e de gelo, é comumente usada para rastrear temperaturas do gás. Ao analisar a cinemática do gás, descobrimos que a emissão provavelmente é dominada pelas camadas externas quiescentes ao redor da protoestrela e contém provavelmente dois componentes distintos—um mais quente do que o outro. Além disso, graças às propriedades espectroscópicas do CH_3CCH, conseguimos rastrear indiretamente a faixa de temperatura geral desse gás com mais detalhes do que normalmente é possível com observações de um telescópio de rádio com uma única antena.

Olhar para o Futuro

De maneira geral, esta tese mostra como os experimentos de laboratório e as observações astronômicas trabalham juntos para revelar a história química dos gelos e gases que formam estrelas e planetas. Esta é uma era empolgante para este campo, graças às tecnologias de ponta disponíveis aos laboratórios e aos telescópios poderosos como o ALMA e o JWST, que oferecem uma visão sem precedentes sobre os blocos de construção dos planetas e planetesimais, tanto no gás quanto no gelo. Com o JWST também oferecendo novas percepções sobre os materiais presentes nas regiões onde os planetas estão se formando, os esforços combinados de observações, trabalhos em laboratório e modelos computacionais em breve nos darão a melhor imagem já vista da química em ação nos locais de nascimento dos planetas.