



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Destroy, create, transform and sublimate: laboratory dissociation studies on polycyclic aromatic hydrocarbons and analogues

Kamer, J.

Citation

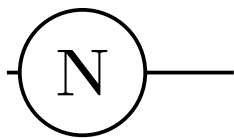
Kamer, J. (2025, October 22). *Destroy, create, transform and sublimate: laboratory dissociation studies on polycyclic aromatic hydrocarbons and analogues*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4273690>

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/1887/4273690>

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



NEDERLANDSE SAMENVATTING

Wanneer men tuurt naar de nachtelijke hemel, ziet men enkel sterren en duisternis. Hieruit kan men gauw opmaken dat de ruimte over het algemeen leeg is met af en toe een ster. Maar, niets is minder waar. De ruimtes tussen de sterren, het zogenaamde interstellair medium (ISM), is gevuld met neutrale en geïoniseerde gas wolken, en stof bedekt met ijs, die allen een verscheidenheid aan moleculen bevatten. Ongeveer 99 % van het ISM bestaat uit gas en de overige ~ 1 % is stof (Casasola *et al.* 2020).

In 1937 werd het eerste molecuul, methyldiyn $\text{CH}^\bullet$, ontdekt in het ISM door Swings & Rosenfeld (1937). Na deze detectie zijn er steeds meer moleculen gevonden. Tijdens het schrijven van dit werk zijn er 320 moleculen gedetecteerd in het ISM en ongeveer iedere maand komt daar weer één bij. De gevonden moleculen variëren enorm in grootte, van bijvoorbeeld het kleinst mogelijke molecuul H_2 , tot grote fullerenen zoals C_{60} (McGuire 2022). Bijna alle moleculen die zijn gedetecteerd bevatten waterstof en koolstof atomen, wat impliceert dat deze atomen een belangrijke rol hebben in de chemische inventaris van het ISM. Moleculen met koolstof verbindingen kunnen extreem stabiel zijn en daardoor grote invloed hebben op, bijvoorbeeld, de vorming van nieuwe sterren en wellicht zelfs het ontstaan van leven.

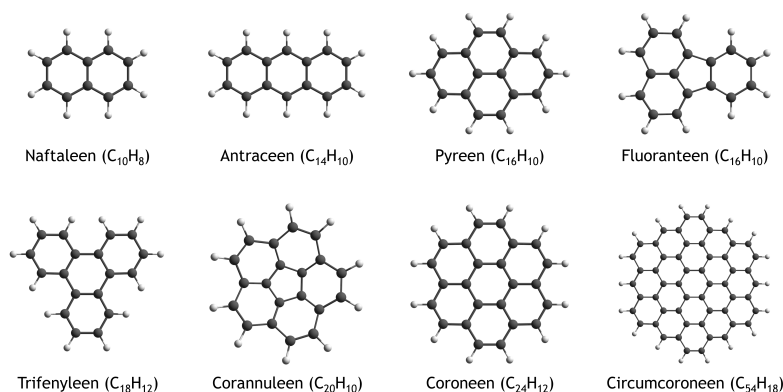
Een van grootste en tevens meest stabiele familie van moleculen die (hoogst waarschijnlijk) aanwezig zijn in het ISM zijn:

Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAKs).

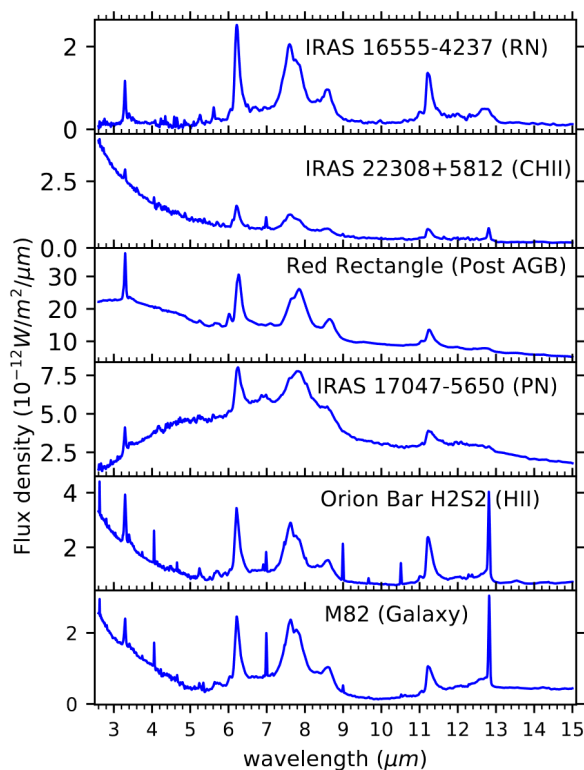
Deze groep van moleculen is kenmerkend voor zijn honingraat achtige structuur van koolstof atomen, met waterstof atomen gebonden aan de koolstoffen op de rand van het molecuul, zie Fig. N.1 voor een aantal voorbeelden van PAK moleculen. PAKs zijn geïdentificeerd via hun unieke infrarood (IR) emissie spectrum, met pieken op 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.2 en 12.7 μm , die is waargenomen bij een verscheidenheid van interstellair objecten (Allamandola *et al.* 1989; Tielens 2008; Chown *et al.* 2024). Dit soort emissie spectra zijn beter bekend als de

Aromatische Infrarood Banden (AIBs).

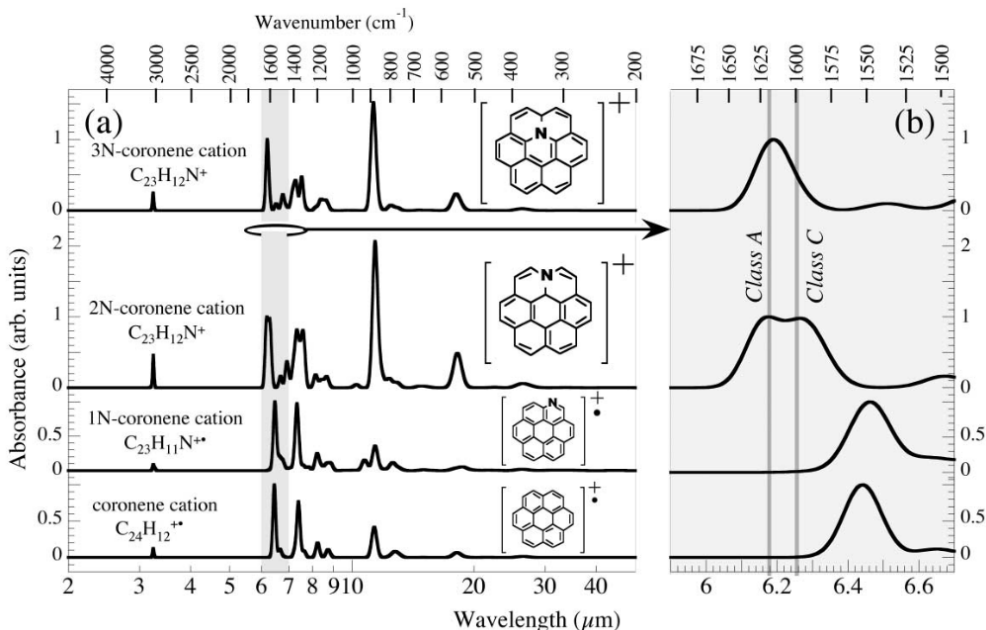
Voornameel objecten die worden blootgesteld aan intense ultra violet (UV) straling hebben sterke PAK emissie banden. Een aantal IR emissie spectra met PAK karakteristieken zijn weergegeven in Fig. N.2. Het feit dat veel van dit soort spectra dezelfde PAK kenmerken bevat, suggereert dat PAKs een ongelooflijk belangrijke rol hebben in de (chemische) evolutie van een interstellair object. Sterker nog, het impliceert dat de lokale fysische omstandigheden en levensduur van een object van mindere invloed zijn op de aanwezigheid van PAKs en deze dus altijd zullen vormen en overleven, ongeacht de omstandigheden. Met behulp van waarnemingen is het mogelijk geweest de berekenen dat ongeveer 15 % van al het koolstof in de ruimte is opgeslagen in PAK moleculen (Allamandola *et al.* 1989), wat een verder argument is voor de belangrijke (chemische) rol van PAKs en hun algemene aanwezigheid in het ISM. Omdat PAKs alomtegenwoordig in het ISM zijn, krijgen ze ook een fysische rol. De IR emissie spectra gemeten bij verschillende astronomische objecten zijn uiteraard niet identiek,



Figuur N.1: Een aantal voorbeelden van PAK moleculen van verschillende grootte en geometrie. Alhoewel zeshoekige, honingraat achtige structuren iconische zijn voor PAKs, hebben sommige PAKs ook vijfhoekige ringen.



Figuur N.2: Een collectie van de IR emissie spectra van verschillende astronomische objecten gemeten door de Infrared Space Observatory (ISO) Short Wavelength Spectrometer (SWS). Terugkerende IR kenmerken van PAKs zijn zichtbaar in deze spectra, voornamelijk op 3.3, 6.2, 7.7, 8.6 en 11.2 μm . Figuur afkomstig van Foschino *et al.* (2019).



Figuur N.3: Berekende IR spectra van drie verschillende coroneen kationen waarin een stikstof atoom een koolstof atoom vervangt, vergeleken met een puur coroneen kation. (b) een zoom-in van de 5.9 tot 6.7 μm regio van (a). De verticale grijze lijnen in (b) representeren de posities van de 6.2 μm band van de klasse A en C mid-IR emissie afkomstig uit het ISM. Figuur afkomstig van Hudgins *et al.* (2005).

maar verschillen in intensiteit en exacte band positie. Al deze variaties zijn te verklaren aan de hand van verschillen in grootte, geometrie en lading van PAKs en ook of ze eventueel zijn gefragmenteerd na de absorptie van fotonen. Al deze eigenschappen van PAKs kunnen worden beïnvloed door de lokale condities van het interstellair object, zoals bijvoorbeeld de temperatuur en dichtheid. Dit betekent dat variaties in de IR spectra gebruikt kunnen worden om de fysische eigenschappen van een interstellair object te bestuderen (Tielens 2008).

Echter, wanneer theoretische en experimentele PAK IR spectra worden vergeleken met AIBs is er vaak weinig overeenkomst met de 6.2 μm band, zie Fig. N.3 waar het theoretische IR spectrum van een coroneen kation wordt vergeleken met de 6.2 μm band. Meestal is er een rood verschuiving van de 6.2 μm band, mogelijk afkomstig van de CC strek vibratie van PAKs, naar $\sim 6.3 - 6.4 \mu\text{m}$. Alleen wanneer PAKs relatief groot zijn, kunnen hun IR spectra overeenkomen met de AIBs (Ricca *et al.* 2021). Een andere mogelijke manier om de banden overeen te laten komen is door de vervanging van een koolstof atoom in een PAK met een stikstof atoom (Hudgins *et al.* 2005; Ricca *et al.* 2021). Dit soort moleculen worden

Polycyclische Aromatische Stikstof Heterocycli (PASHs)

genoemd. Er zijn twee soorten PASHs: endo-PASHs en exo-PASHs. Endo-PASHs hebben een stikstof *in* het koolstof skelet zitten, zie bijvoorbeeld de bovenste twee kationen in Fig. N.3. De (berekende) IR spectra van endo-PASH kationen hebben een goede overeenkomst met de 6.2 μm band en kunnen dus een mogelijke drager zijn van deze band en daarmee dus potentieel aanwezig in het ISM. Bij exo-PASHs is een CH groep *op de rand* van het skelet vervangen door een stikstof atoom, zie het tweede kation in Fig. N.3. Dit soort kationen

hebben een vergelijkbaar IR spectrum met hun pure, volledige koolstof, PAKs, zoals ook is te zien in Fig. N.3. Volgens de zelfde argumenten dat PAKs aanwezig zijn in het ISM, moeten exo-PASHs dus ook als potentieel aanwezig in het ISM worden beschouwt. Al betekent dit wel dat exo-PASHs waarschijnlijk geen dragers zijn van de $6.2 \mu\text{m}$ band.

Nu het duidelijk is dat PAKs en PASHs zich in het ISM bevinden, resteert nog de vraag hoe deze (chemisch) worden gevormd onder de extreme omstandigheden van het ISM. Waarschijnlijk hebben PAKs en PASHs hun origine in de uitstroom van koolstof rijke sterren (Latter 1991; Johnson 2019). Vervolgens kunnen deze groter groeien door middel van processen die waarschijnlijk identiek zijn aan de formatie van roet tijdens verbrandingsprocessen hier op aarde (Frenklach & Feigelson 1989; Allamandola *et al.* 1989). Eén voorbeeld hiervan is het 'waterstof abstractie koolstof toevoeging' mechanisme (Reizer *et al.* 2022; Kaiser & Hansen 2021), waarbij een waterstof van een benzeen ring wordt afgehaald en deze reactieve locatie op het molecuul kan nu benut kan worden voor een verbinding met een koolstof atoom of een molecuul zoals acetyleen (C_2H_2). Ondanks de suggestie van meerdere mechanismes (Reizer *et al.* 2022; Kaiser & Hansen 2021), is het exacte groei mechanisme van PAKs en PASHs in het ISM nog steeds onbekend. Na hun vorming kunnen PAKs en PASHs door het ISM worden verspreid door stellaire winden (Boersma *et al.* 2006). Ook zouden ze kunnen conglomereren waarna een stofdeeltje gevormd kan worden, waar eventueel ijs op kan groeien. Potentieel kunnen PAKs en PASHs zelfs in het ijs worden opgenomen en verdere reacties ondergaan (Tielens 2008; Bouwman *et al.* 2010, 2011a,b).

PAKs en PASHs kunnen ook fotonen absorberen en vervolgens ioniseren en bij voldoende interne energie ook fragmenteren. Het ionisatie potentiaal (IP) van de kleinste PAK, naftaleen, is 8.15 eV en de IP van PAKs wordt enkel minder naar mate ze groter worden (Kuroda 1964). Aangezien fotonen van onder de 13.6 eV (het IP van atomair waterstof) kunnen voorkomen in het ISM, zijn waarschijnlijk het grootste gedeelte van de PAKs geïoniseerd, ofwel kationen. Bij de absorptie van meerdere fotonen of één voldoende energetisch foton, kunnen PAKs en PASHs uiteenvallen. Meerdere experimentele onderzoeken zijn al verricht naar de dissociatie van PAKs en PASHs en deze laten zien dat er veelal een soort gelijk dissociatie patroon is, ongeacht grootte en symmetrie (Zhen *et al.* 2014a,b; Hrodmarsson *et al.* 2023; Panchagnula *et al.* 2020; Bouwman *et al.* 2016; Castellanos, P. *et al.* 2018; West *et al.* 2019, 2014a,b; Trinquier *et al.* 2017; Holm *et al.* 2011; Ekern *et al.* 1998). Ook zijn er al waarnemingen die aantonen dat dissociatie fragmenten van PAKs aanwezig zijn in het ISM (Pety *et al.* 2005; Guzmán *et al.* 2015; Cuadrado *et al.* 2015) en wordt er gedacht dat één van de grootste ontdekte moleculen in het ISM, C_{60} , afkomstig is van PAK dissociatie (Berné & Tielens 2012).

N.1 Dit proefschrift

Het doel van dit proefschrift is om te onderzoeken wat er gebeurt als PAKs en PASHs fotonen absorberen en dissociëren, en wat er vervolgens gebeurt met hun dissociatie fragmenten. Met het uiteindelijke hoofddoel om het inzicht in en kennis van de chemische rol van PAKs en PASHs in het ISM te vergroten. Hiervoor wordt als eerste de gebruikte opstellingen voor de onderzoeken beschreven in dit proefschrift uitgelegd in **HOOFDSTUK 2**. In **HOOFDSTUK 3** wordt de dissociatieve fotoionisatie van benzonitril ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$), een molecuul dat al in het ISM is gevonden en tevens een belangrijk onderdeel is in PAK en PASH formatie, onderzocht. Hieruit komen zeven dissociatie paden, waarvan er drie tegengesteld kunnen worden doorlopen om eventueel benzonitril te vormen in het ISM. Aangezien PASHs potentiële dragers van de AIBs zijn is het van belang experimentele IR spectra te verkrijgen om te vergelijken met waarnemingen. In **HOOFDSTUK 4** wordt het IR spectrum van 1,5,9-triazacoronene $^{\bullet+}$ ($\text{TAC}^{\bullet+}$, $\text{C}_{21}\text{H}_9\text{N}_3^{\bullet+}$), een stikstof analoog van coroneen $^{\bullet+}$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}^{\bullet+}$), zijn geprotoneerde vorm TACH^+ ($\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{N}_3^+$) en het product dat vormt wanneer water wordt toegevoegd aan gedehydrogeneerd $\text{TAC}^{\bullet+}$ [$\text{TAC}-\text{H}+\text{H}_2\text{O}$] $^+$ ($\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}^+$) gemeten. Hieruit volgt dat

$\text{TAC}^{\bullet+}$ en coroneen $^{\bullet+}$ vergelijkbare IR spectra hebben en dat $\text{TAC}^{\bullet+}$ en TACH^+ beide mogelijke AIB dragers zijn. **HOOFDSTUK 5** gaat door met het onderzoek op $\text{TAC}^{\bullet+}$ en focust zich op de fotodissociatie. $\text{TAC}^{\bullet+}$ verliest na foton absorptie allereerst HCN in combinatie met atomair of moleculair waterstof verlies. De uiteindelijk gedetecteerde fragmenten komen overeen met die van coroneen $^{\bullet+}$, alhoewel er ook fragmenten zijn gedetecteerd waar ook stikstof in zit. Dit geeft PASHs een nieuwe rol in het ISM, als potentiële voorgangers van (di)cyanopolyyenes. In **HOOFDSTUK 6** wordt de verder verwerking van de fragmenten onderzocht door middel van de reactie van water met fotodissociatie fragmenten van coroneen $^{\bullet+}$. Meerdere fragmenten reageerden met water, waarvan sommigen stabiliseerden door middel van het verlies van CO of atomair waterstof. Aangezien de reactie producten voor vele PAKs en PASHs identiek zijn, laat dit zien hoe belangrijk de rol is van PAKs, PASHs en hun dissociatie fragmenten in de chemische evolutie van het ISM. Tot slot, in **HOOFDSTUK 7** wordt het infrarood pre-dissociatie (IRPD) spectrum van het dubbel gedehydrogeneerd naftaleen radicaal cation gepresenteerd. Vergelijking van de experimentele data met berekende anharmonische IR-spectra van diverse isomeren, leidde tot de identificatie van negen isomeren die een substantieel deel van het experimentele spectrum beschrijven. Al deze isomeren bevatten minstens één vijfhoekige koolstofring, wat impliceert dat het verlies van H_2 van een naftaleen radicaal cation een potentiële route is voor de vorming van ionen met vijfhoekige koolstofringen.