Molecole Interstellari

Lezione ISM 5
G. Vladilo

Considerazioni introduttive

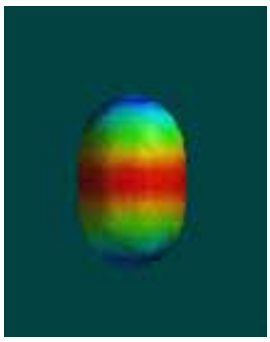
Crescita della complessità a livello microscopico nell'Universo

Nuclei atomici
⇓
Atomi
⇓
Molecole

Entriamo del dominio della chimica (interstellare)

Molecole interstellari
Valori tipici di energie di legame

- I principali legami chimici nelle molecole interstellari sono legami covalenti
  - Sovrapposizione di orbitali elettronici degli atomi costituenti la molecole
  - Condivisione degli elettroni dei gusci esterni
- Energie tipiche dei legami covalenti
  - ~100 kcal/mol ⇒ ~ 4 eV
- Le molecole possono essere facilmente dissociate nelle condizioni del mezzo interstellare
  - Ad esempio, fotoni con energie fino a 13.6 eV riescono a penetrare le regioni HI
  - Le molecole possono resistere in regioni protette dal campo di radiazione interstellare e/o con temperature sufficientemente basse



Distribuzione del potenziale elettrostatico nella molecola H_2

Rosso: eccesso di carica negativa

Blu: eccesso di carica positiva

Molecole interstellari
Principali tipi di reazioni chimiche

- Formazione di legami
  - Associazione radiativa

    Tra atomi neutri e ioni
  - Reazioni sulla superficie dei grani di polvere

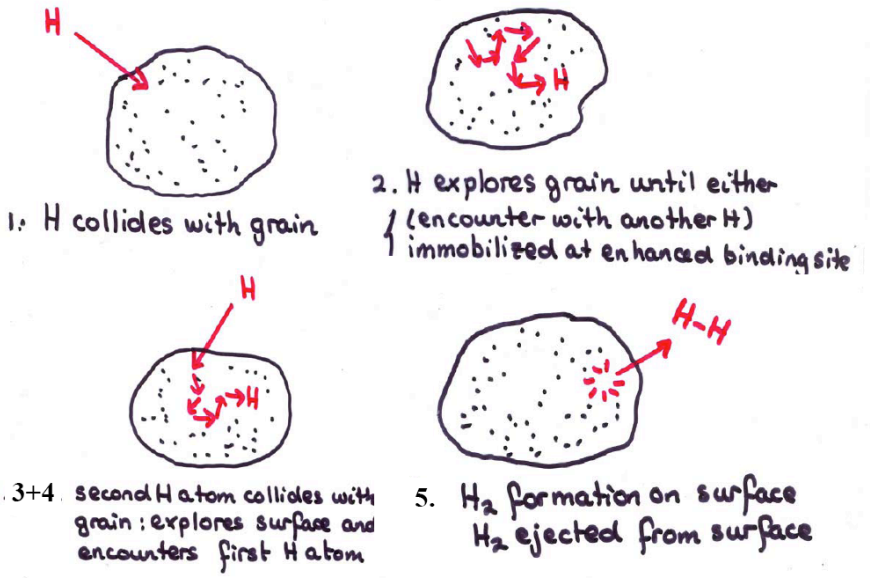
    Esempio: formazione di H_2

$$X^+ + Y \rightarrow XY^+ + h\nu$$

$$X + Y{:}g \rightarrow XY + g$$

Formazione di H_2 sui grani di polvere

figura da van Dishoeck



Molecole interstellari

Principali tipi di reazioni chimiche

- Distruzione di legami
  - Foto-dissociazione
  - Ricombinazione dissociativa

$$XY + h\nu \rightarrow X + Y$$

$$XY^+ + e \rightarrow X + Y$$

- Riarrangiamento di legami
  - Reazioni ione-molecola (veloci)
  - Reazioni tra specie neutre (lente)

$$X^+ + YZ \rightarrow XY^+ + Z$$

$$X + YZ \rightarrow XY + Z$$

Molecole interstellari
Diagnostici delle condizioni fisiche

- I tassi con cui avvengono le reazioni chimiche dipendono dalla densità, n_H, e dalla temperatura, T
  - Il confronto tra misure di abbondanze molecolari e predizioni dei modelli di network di reazioni chimiche offre importanti diagnostici dello stato fisico del gas
- Anche il campo di radiazione interstellare gioca un ruolo importante

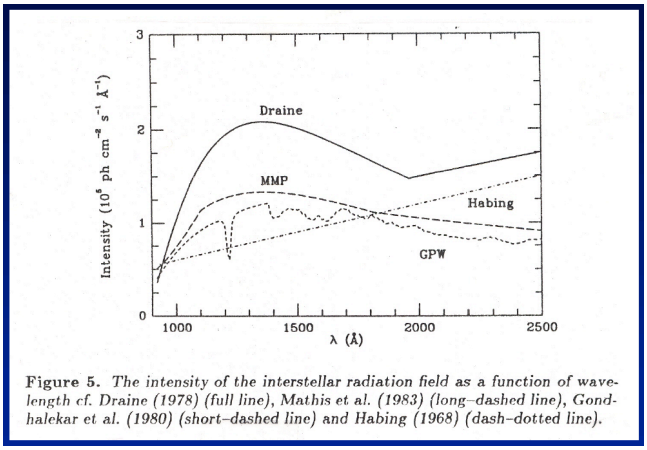


Figure 5. *The intensity of the interstellar radiation field as a function of wavelength cf. Draine (1978) (full line), Mathis et al. (1983) (long–dashed line), Gondhalekar et al. (1980) (short–dashed line) and Habing (1968) (dash–dotted line).*

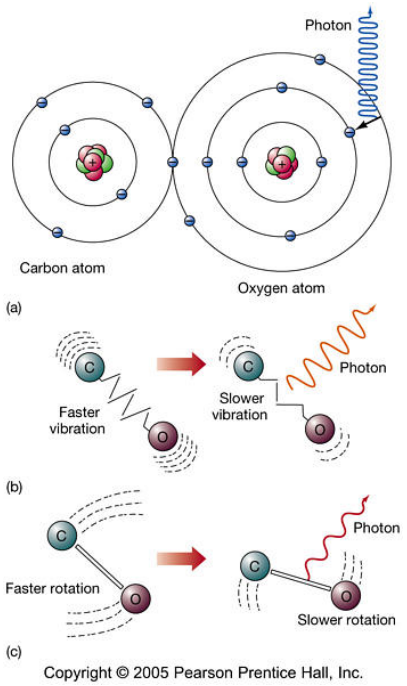
Osservazioni di molecole interstellari

- Spettri molecolari
- Classificazione delle nubi molecolari
- Rassegna delle molecole interstellari conosciute

Spettri molecolari

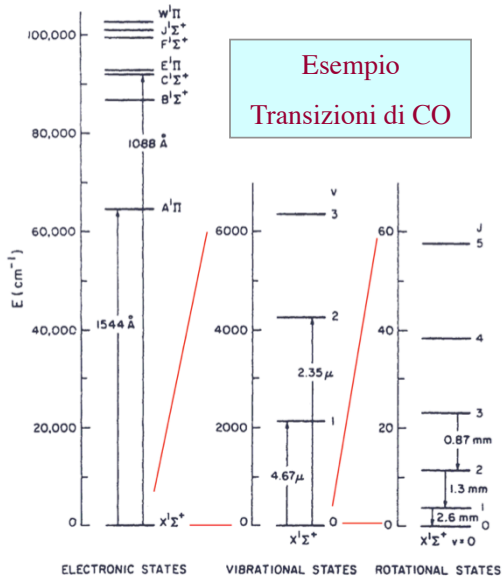
- Spettri molecolari generalmente molto più complessi di quelli atomici
- Sono il risultato della sovrapposizione di diversi tipi di transizioni
  - Elettroniche
  - Vibrazionali
  - Rotazionali

Esempio in figura: molecola di CO



Transizioni elettroniche molecolari

- Le transizioni elettroniche molecolari sono equivalenti alle transizioni elettroniche atomiche
  - Hanno energie dell'ordine di alcuni eV
    - cadono quindi nella banda UV o visibile
  - Ad alta risoluzione spettrale si risolvono in una serie di righe delle transizioni tra sottolivelli vibrazionali
    - A sua volta tali righe si possono risolvere in righe di sottolivelli rotazionali



Quantizzazione dei moti di vibrazione e rotazione

- Moti dei nuclei atomici rispetto al centro di massa della molecola

- Grandezze fisiche fondamentali per la descrizione dei moti
  - Momento angolare totale
    Indicato con il simbolo *J* per molecole diatomiche
    Per molecole poliatomiche il trattamento è più complesso
  - Massa ridotta
    Per molecole diatomiche $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

Transizioni vibrazionali

- Tra livelli energetici risultanti dalla quantizzazione dei modi di vibrazione
  - Per la maggior parte sono modi di "stretching"
    variazioni delle distanze interatomiche
    unico modo possibile per molecole biatomiche
  - Molecole complesse hanno anche modi di "bending" e "deformation"
- Il numero quantico v indica lo stato vibrazionale del sistema
    Notare che per v=0 l'energia vibrazionale non è nulla

$$E^{vib} = \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

$$v = 0, 1, 2, \ldots$$

- Livelli equidistanziati al variare di v
- La separazione dei livelli vibrazionali dipende dalla massa ridotta μ
  - Esempio: spettri vibrazionali di H_2, HD e D_2 sono differenti

Transizioni vibrazionali

- Le energie dei modi di vibrazione cadono tipicamente nell'intervallo tra 0.1 e 0.3 eV
  - La lunghezza d'onda λ cade quindi nella banda del vicino IR

CO:	v = 1 – 0 band	$\lambda = 4.67$ μm	$\Leftrightarrow$ 2140 cm^{-1}
	v = 2 – 0 band	$\lambda = 2.35$ μm	$\Leftrightarrow$ 4250 cm^{-1}
H_2:	v = 1 – 0 band	$\lambda = 2.40$ μm	$\Leftrightarrow$ 4150 cm^{-1}

L'energia delle transizioni è proporzionale a λ^{-1}, quindi esprimibile in cm^{-1}

Fattore di conversione: 1 cm^{-1} = 1.24 x 10^{-4} eV

- Ogni particolare gruppo chimico ha caratteristiche frequenze vibrazionali
  - Esempi: C−H stretch, C≡H stretch, CH_2 angle bending
    - Molecole complesse diverse tra loro, ma contenenti uno stesso gruppo, producono, in prima approssimazione, le stesse frequenze vibrazionali

      Problema di identificazione di molecole complesse

Transizioni rotazionali

- Corrispondono alla quantizzazione dell'energia rotazionale delle molecole
  - La rotazione può avvenire attorno all'asse principale di inerzia
  - Per molecole complesse può essere una forma di rotazione interna
- Le energie associate con la rotazione sono tipicamente di ~ 10^{-3} eV
  - La lunghezza d'onda λ cade generalmente nella banda millimetrica o sub-millimetrica
- Gli stati rotazionali vengono identificati col numero quantico *J*

Esempio: CO

CO	$J = 1 - 0$	$\nu = 115$ GHz	$\Leftrightarrow \lambda = 2.6$ mm
	$J = 2 - 1$	$\nu = 230$ GHz	$\Leftrightarrow \lambda = 1.3$ mm
	$J = 3 - 2$	$\nu = 345$ GHz	$\Leftrightarrow \lambda = 0.87$ mm

Bande roto-vibrazionali

- Le transizioni vibrazionali possono essere decomposte in righe rotazionali, dando luogo a una banda roto-vibrazionale

- Regole di selezione:
  - Non ci sono restrizioni sulla variazione dello stato vibrazionale, Δv
  - Variazioni del momento angolare, ΔJ, sono invece vincolate:

    $\Delta J = 0, \pm 1$

    A seconda del valore di ΔJ le bande vengono indicate nel seguente modo:

    $\Delta J = -1$ "P branch"

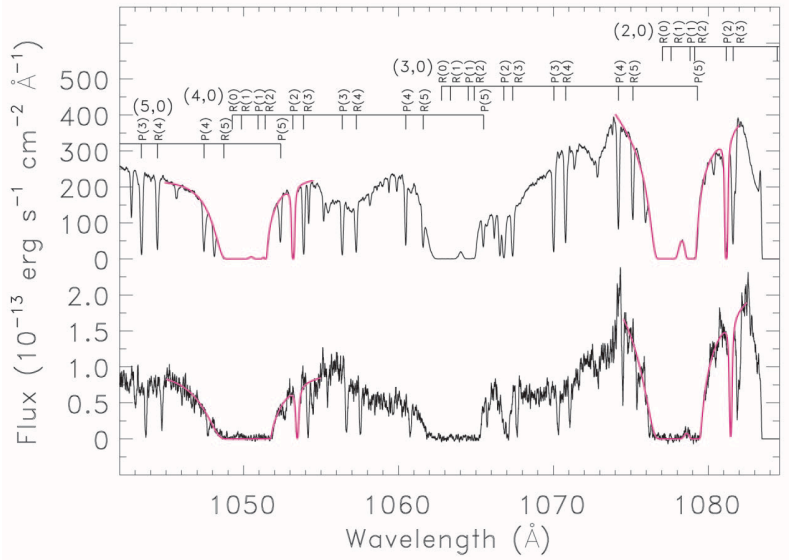
    $\Delta J = 0$ "Q branch" (ma $J=0 \rightarrow J=0$ proibita)

    $\Delta J = +1$ "R branch"

Esempi di spettri molecolari
Righe in assorbimento nella banda ultravioletta

- Idrogeno molecolare
  - La molecola interstellare più abbondante
  - Transizioni a $\lambda < 115$ nm

    Spettro estremamente complesso, risolvibile solo con alta risoluzione spettrale



Osservabilità di H_2

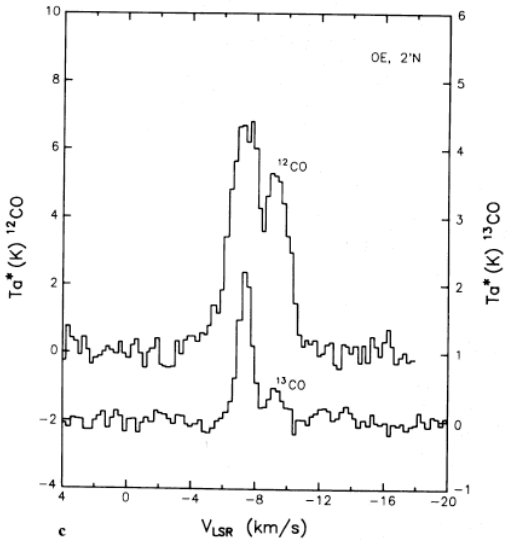
- Molecola simmetrica
  - Momento elettrico di dipolo nullo
    Transizioni elettroniche permesse, ma non quelle rotazionali
- Esistono transizioni rotazionali di quadrupolo
  - Sono però molto deboli
  - Hanno energie più alte rispetto alle tipiche energie rotazionali menzionate
  - Si osservano in particolari regioni (relativamente calde)
    - Grazie alla grande abbondanza di H_2 si sono riuscite ad osservare nell'IR medio

- Conclusione: l'idrogeno molecolare è la molecola più abbondante, ma non è facilmente osservabile in emissione
  - Le righe in assorbimento UV richiedono sorgenti di fondo brillanti e sono quindi inadatte per fare mappe di regioni molecolari in quanto le nubi molecolari più dense oscurano le sorgenti restrostanti

Esempi di spettri molecolari
Banda millimetrica

- CO facilmente osservabile e abbondante
- Usato come tracciante di H_2
- Righe di emissione di CO
  $J = 1-0$ a 2.6 mm

- Se le righe sono troppo spesse otticamente, si usano isotopi meno abbondanti, come ad esempio ^{13}CO



Classificazione delle nubi molecolari

Diffuse

Translucent

Dense

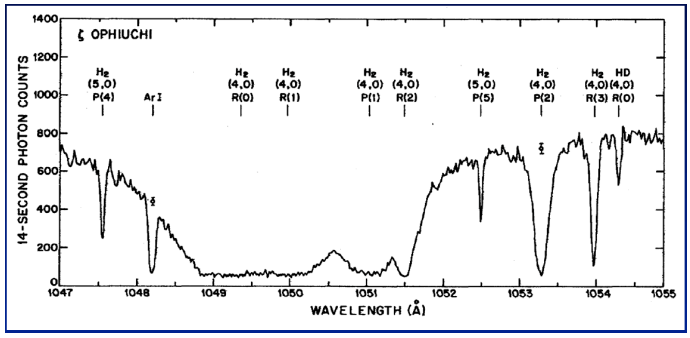
Nubi molecolari diffuse

- Si definiscono tali le nubi con estinzione totale nel visibile $A_V \leq 1$ mag
- Includono nubi con frazioni molecolari abbastanza diverse tra loro:
  - $A_V \leq 0.3$ mag
    - L'idrogeno è principalmente in forma atomica anzichè molecolare

      Nubi diffuse atomiche: CNM
  - $0.3 \text{ mag} \leq A_V \leq 1$ mag
    - Una frazione significativa di idrogeno è in forma molecolare

Osservazioni di nubi diffuse

- Si osservano principalmente mediante spettroscopia di righe di assorbimento
  - visibile e nell'ultravioletto
- Esempio classico
  - nube nella direzione di ζ Oph



- Specie molecolari presenti in nubi diffuse
  - H_2, HD, CH, CH^+, C_2, CO, OH, CN, NH, HCl, C_3
- Specie molecolari assenti in nubi diffuse
  - H_2O, H_2O^+, MgH, NaH, SH^+, …

Condizioni fisiche nelle nubi diffuse

- Possono essere studiate con diversi tipi di osservazioni, tipicamente dall'analisi delle popolazioni dei livelli rotazionali
  - Esempio: livelli rotazionali di H_2
    - I livelli rotazionali con basso J sono eccitati collisionalmente
      Diagnostici di n_H e T
    - I livelli rotazionali con alto J possono essere eccitati radiativamente
      Diagnostici del campo di radiazione stellare
- I risultati generalmente indicano
  - T~ 25-50 K, n_H~100-500 cm^{-3}

Translucent clouds

- Nubi con estinzione totale nel visibile 1 mag ≤ A_V ≤ 5 mag
  - Sono intermedie tra le nubi diffuse e le nubi molecolari dense
  - Non sono autogravitanti
  - Abbastanza sottili otticamente da permettere studi di righe in assorbimento nel visibile/UV
  - Abbastanza spesse otticamente per essere osservabili come emissione di CO nella banda millimetrica

Nubi molecolari dense

- Principale componente molecolare della Galassia
- Surveys di nubi molecolari dense
  - Si usa principalmente ^{12}CO
    - J 1−0 a 2.6 mm
  - ^{12}CO tracciante di H_2
    - Vantaggi: ^{12}CO molecola abbondante con piccolo momento di dipolo
      Si eccita facilmente anche in gas di densità relativamente bassa
    - Svantaggi: righe di ^{12}CO otticamente spesse
      Difficile ricavare la densità colonnare

  Si usano talvolta isotopi, come ^{13}CO, per avere righe meno saturate

Molecole interstellari

- Breve rassegna delle molecole interstellari finora osservate

  Da tener presente:

  – Esiste un bias osservativo: le molecole simmetriche sono più difficili da rivelare; potrebbero essere più diffuse di quanto osservato

  – Molecole di diverso tipo di complessità appaiono in diversi tipi di regioni interstellari, tra cui nubi molecolari autogravitanti e regioni circumstellari

Lista di molecole interstellari

Ehrenfreund & Charnley (2000)

TABLE 1 Interstellar and circumstellar molecules as compiled by Al Wootten (see text)

Number of Atoms										
2	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**13**
H_2	C_3	c-C_3H	C_5	C_5H	C_6H	CH_3C_3N	CH_3C_4H	CH_3C_5N?	HC_9N	$HC_{11}N$
AlF	C_2H	l-C_3H	C_4H	l-H_2C_4	CH_2CHCN	$HCOOCH_3$	CH_3CH_2CN	$(CH_3)_2CO$		
AlCl	C_2O	C_3N	C_4Si	C_2H_4	CH_3C_2H	CH_3COOH?	$(CH_3)_2O$	NH_2CH_2COOH?		
C_2	C_2S	C_3O	l-C_3H_2	CH_3CN	HC_5N	C_7H	CH_3CH_2OH			
CH	CH_2	C_3S	c-C_3H_2	CH_3NC	$HCOCH_3$	H_2C_6	HC_7N			
CH^+	HCN	C_2H_2	CH_2CN	CH_3OH	NH_2CH_3		C_8H			
CN	HCO	CH_2D^+?	CH_4	CH_3SH	c-C_2H_4O					
CO	HCO^+	HCCN	HC_3N	HC_3NH^+						
CO^+	HCS^+	$HCNH^+$	HC_2NC	HC_2CHO						
CP	HOC^+	HNCO	HCOOH	NH_2CHO						
CSi	H_2O	HNCS	H_2CHN	C_5N						
HCl	H_2S	$HOCO^+$	H_2C_2O							
KCl	HNC	H_2CO	H_2NCN							
NH	HNO	H_2CN	HNC_3							
NO	MgCN	H_2CS	SiH_4							
NS	MgNC	H_3O^+	H_2COH^+							
NaCl	N_2H^+	NH_3								
OH	N_2O	SiC_3								
PN	NaCN									
SO	OCS									
SO^+	SO_2									
SiN	c-SiC_2									
SiO	CO_2									
SiS	NH_2									
CS	H_3^+									
HF										

Note that observations suggest the presence of large PAHs and fullerenes in the interstellar gas (Tielens et al 1999, Foing & Ehrenfreund 1997).

Per una lista aggiornata: http://www.cv.nrao.edu/~awootten/

Molecole con pochi atomi

- Le uniche presenti in nubi diffuse
- La mancanza di molecole più complesse in nubi diffuse può essere spiegata
  - principalmente a causa delle condizioni fisiche
    - rispetto a nubi più dense, le nubi diffuse sono meno protette dal campo di radiazione interstellare
  - in parte, come conseguenza delle densità colonnare totale
    - relativamente bassa nelle nubi diffuse, non permette di rilevare specie che contengono atomi con basse abbondanze chimiche

Table 2 Molecules detected in diffuse molecular clouds

Weight	Species	Method	Target	$N(X)/N_H$
2	H_2	UV	ζ Oph	0.56
3	HD	UV	ζ Oph	4.5 (−7)
3	H_3^+	IR	ζ Per	5.1 (−8)
13	CH	Optical	ζ Oph	1.5 (−9)
13	CH^+	Optical	ζ Oph	2.4 (−8)
14	$^{13}CH^+$	Optical	ζ Oph	3.5 (−10)
15	NH	Optical	ζ Oph	6.2 (−10)
17	OH	UV	ζ Oph	3.3 (−8)
24	C_2	Optical	ζ Oph	1.3 (−8)
25	C_2H	mm abs.	BL Lac	1.8 (−8)
26	CN	Optical	ζ Oph	1.9 (−9)
27	HCN	mm abs.	BL Lac	2.6 (−9)
27	HNC	mm abs.	BL Lac	4.4 (−10)
28	N_2	UV	HD 124314	3.1 (−8)
28	CO	UV	X Per	6.4 (−6)
29	HCO^+	mm abs.	BL Lac	1.5 (−9)
29	HOC^+	mm abs.	BL Lac	2.2 (−11)
29	^{13}CO	UV	X Per	8.9 (−8)
29	$C^{17}O$	UV	X Per	7.4 (−10):
30	$C^{18}O$	UV	X Per	2.1 (−9):
30	H_2CO	mm abs.	BL Lac	3.7 (−9)
36	C_3	Optical	ζ Oph	1.1 (−9)
36	HCl	UV	ζ Oph	1.9 (−10)
38	C_3H_2	mm abs.	BL Lac	6.4 (−10)
44	CS	mm abs.	BL Lac	1.6 (−9)
64	SO_2	mm abs.	BL Lac	≤8.2 (−10)

Molecole interstellari complesse

- Le molecole interstellari con un gran numero di atomi sono organiche
  - Basate sulla chimica del carbonio
- Si trovano in
  - regioni di formazione stellare
  - inviluppi circumstellari di stelle fredde evolute
    - Asymptotic giant branch (AGB)
  - nubi nella direzione del centro Galattico

Herbst & van Dishoeck (2009)

Esempi di idrocarburi interstellari

Table 1 Complex organic interstellar molecules (≥ 6 atoms)

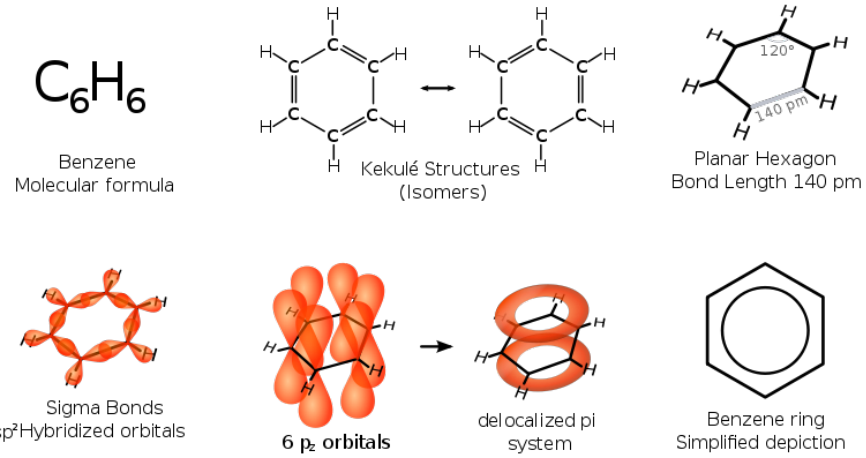
Species	Name	Source
Hydrocarbons		
C_2H_4	Ethene	circ
HC_4H	Butadiyne	circ
H_2C_4	Butatrienylidene	circ, cc, lc
C_5H	Pentadiynyl	circ, cc
CH_3C_2H	Propyne	cc, lc
C_6H	Hexatriynyl	circ, cc, lc
C_6H^-	Hexatriynyl ion	circ, cc, lc
H_2C_6	Hexapentaenylidene	circ, cc, lc
HC_6H	Triacetylene	circ
C_7H	Heptatriynyl	circ, cc
CH_3C_4H	Methyldiacetylene	cc
CH_3CHCH_2	Propylene	cc
C_8H	Octatetraynyl	circ, cc
C_8H^-	Octatetraynyl ion	circ, cc
CH_3C_6H	Methyltriacetylene	cc
C_6H_6	Benzene	circ

Abbreviations: circ, circumstellar envelope around evolved star/protoplanetary nebula; cc, cold cloud core; hc, hot core/corino; lc, lukewarm corino; gc, galactic center cloud; of, outflow. Not all of these molecules fulfill the strict criteria for identification listed in Section 3.3.

Benzene
Importante esempio di molecola interstellare

- Anello aromatico
  - Struttura particolarmente stabile spiegabile come sovrapposizione di orbitali atomici; elettroni delocalizzati
- Gioca un ruolo molto importante nell'ISM
  - Molecola di partenza per la formazione di composti aromatici più complessi

PAHs=Polycyclic Aromatic Hydrocarbon



Grado di saturazione delle molecole organiche interstellari

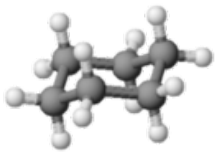
- Definizione di idrocarburo saturo
  - Idrocarburo contenente soltanto legami semplici carbonio-carbonio

    Saturo, in quanto ciascun carbonio ha il massimo numero di idrogeni ad esso legato
- Le molecole organiche interstellari hanno un basso grado di saturazione
  - Esempio:
    - Cicloesano, C_6H_{12}, saturo

      non trovato nell'ISM
    - Benzene, C_6H_6, insaturo

      Trovato, così pure come altre molecole con 6 atomi di carbonio ancora meno saturate

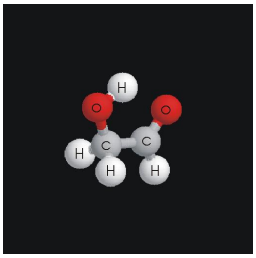
Cicloesano:
Molecola organica satura,
non trovata nell'ISM



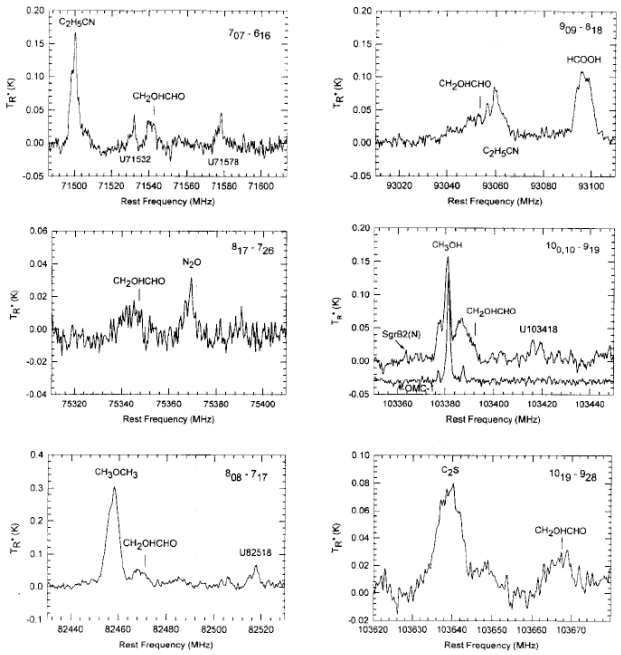
Molecole organiche interstellari
Quanto possono essere complesse?

- Esempio
  - Glicoaldeide (CH_2OHCHO)
    - Primo caso di zucchero interstellare, scoperto nella banda millimetrica in una sorgente nella direzione del centro Galattico, Sagittarius B2(N)

      Hollis et al. (2000)



Formula generale zuccheri
$C_n(H_2O)_n$

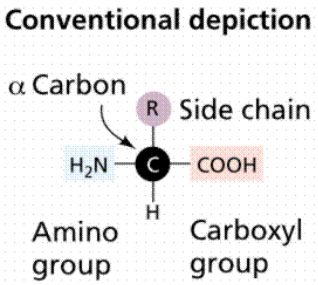


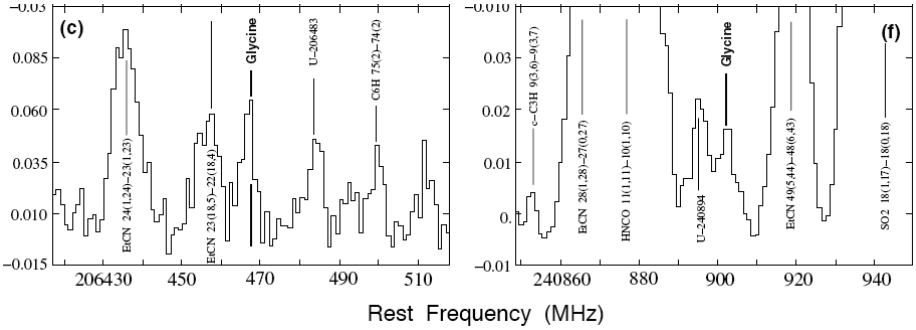
Molecole organiche interstellari
Quanto possono essere complesse?

- Uno dei casi dibattuti in letteratura è quello della glicina, l'amminoacido più semplice (NH_2CH_2COOH)
  - Ci sono state proposte di identificazione di glicina interstellare, inizialmente abbastanza convincenti

    Kuan et al. (2003)
  - Analisi più approfondite, basate sulla ricerca di un maggior numero di righe, non confermano però tale identificazione

    Snyder et al. (2005)





- Con l'aumentare della complessità delle molecole diventa particolarmente difficile la loro identificazione certa
  - Molecole più complesse potrebbero lasciare tracce osservabili negli spettri senza però poter essere identificate con certezza

- Non possiamo escludere che esistano molecole interstellari più complesse di quelle finora identificate