

Molecole Interstellari

Astrochem 1
G. Vladilo

1

Considerazioni introduttive

Crescita della complessità a livello microscopico nell'Universo

Nuclei atomici



Atomi



Molecole

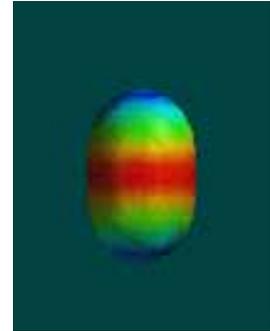
Entriamo del dominio della chimica (interstellare)

2

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 $\Rightarrow \sim 4$ 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 H₂
Rosso: eccesso di carica negativa
Blu: eccesso di carica positiva

3

Molecole interstellari

Principali tipi di reazioni chimiche

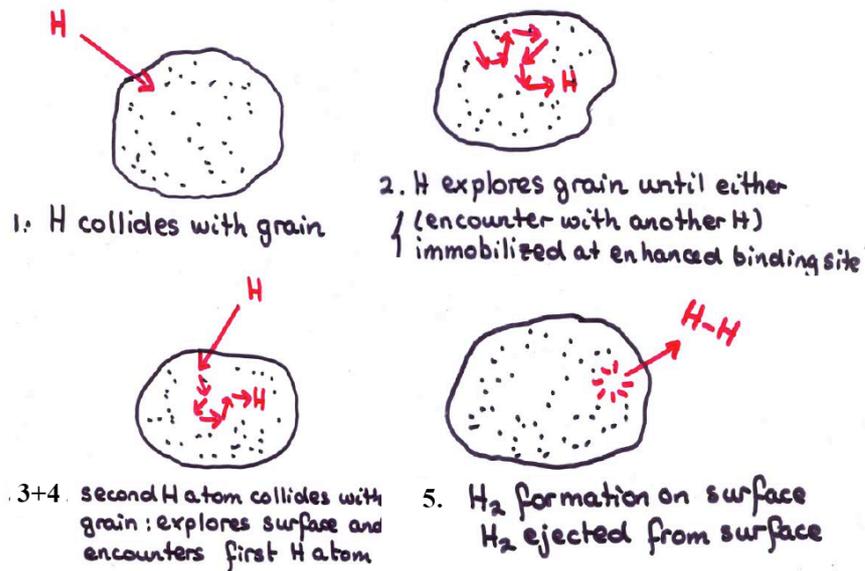
- **Formazione di legami**
 - Associazione radiativa
Tra atomi neutri e ioni
 - Reazioni sulla superficie dei grani di polvere
Anche tra atomi neutri
Esempio: formazione di H₂



4

Formazione di H₂ sui grani di polvere

figura da van Dishoeck



5

Molecole interstellari Principali tipi di reazioni chimiche

- Distruzione di legami
 - Foto-dissociazione
 - Ricombinazione dissociativa
- Riarrangiamento di legami
 - Reazioni ione-molecola (veloci)
 - Reazioni tra specie neutre (lente)

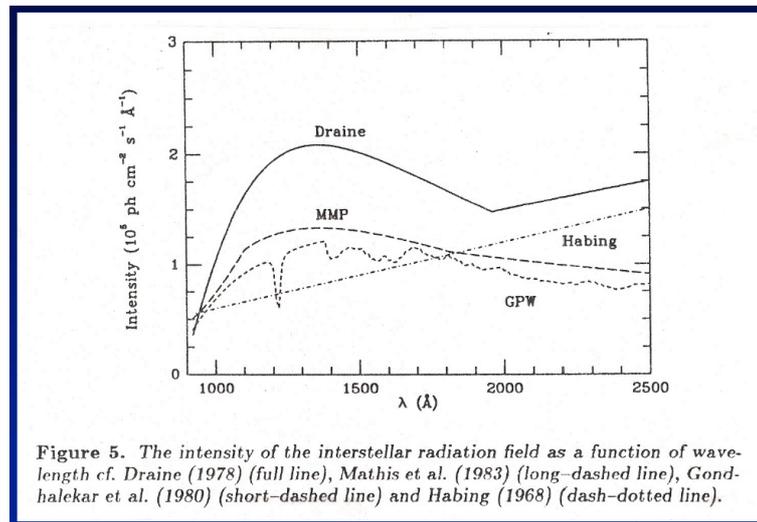


6

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



7

Osservazioni di molecole interstellari

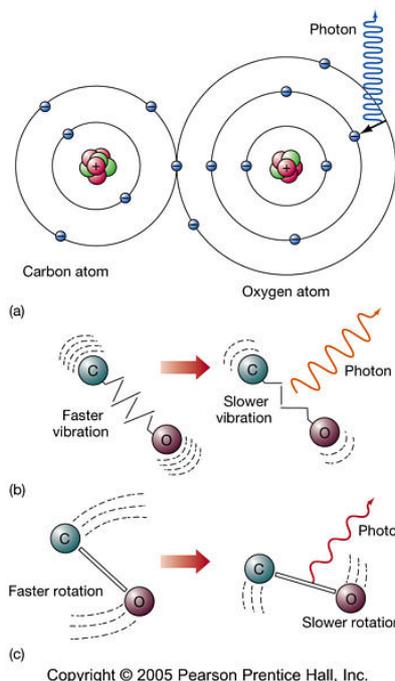
- Spettri molecolari
- Classificazione di nubi molecolari
- Rassegna delle molecole interstellari conosciute

8

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

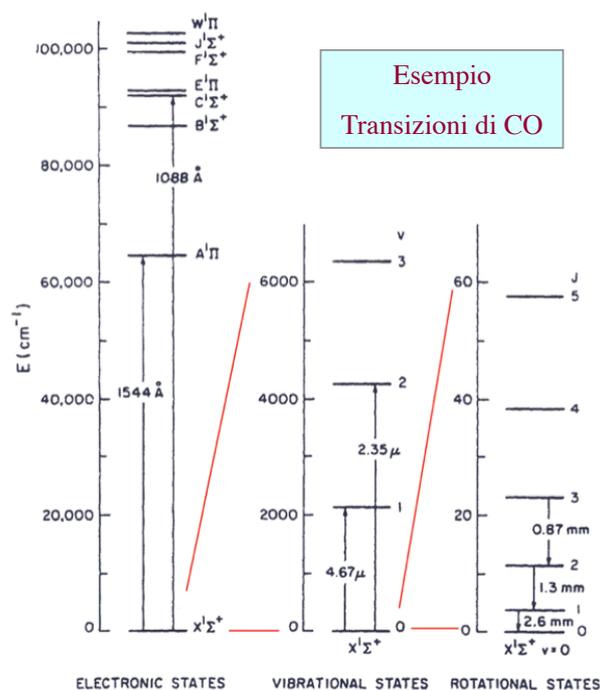


Astronomia Osservativa C, ISM 4, Vladilo (2011)

9

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



10

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

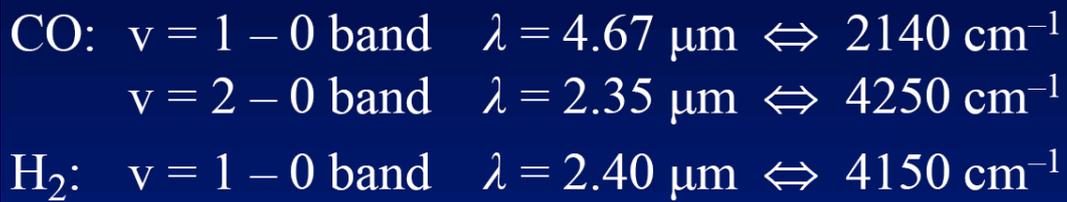
$$E^{vib} = \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

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

- 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



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

Fattore di conversione: $1 \text{ cm}^{-1} = 1.24 \times 10^{-4} \text{ eV}$

- Ogni particolare gruppo chimico ha caratteristiche frequenze vibrazionali
 - Esempi: C-H stretch, C≡H stretch, CH₂ 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

13

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 $\sim 10^{-3} \text{ eV}$
 - La lunghezza d'onda λ cade generalmente nella banda millimetrica o sub-millimetrica
- Gli stati rotazionali vengono identificati col numero quantico J

Esempio: CO



14

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”

15

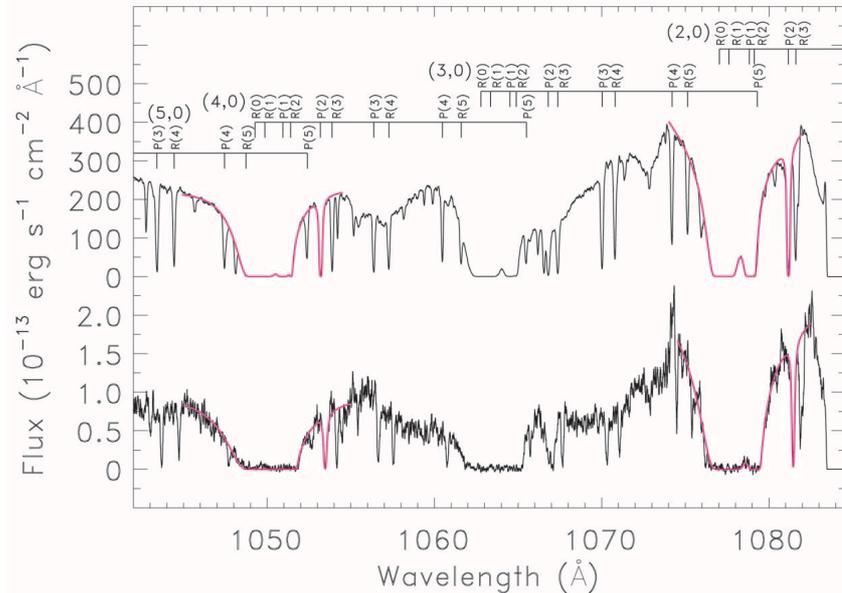
Esempi di spettri molecolari

Righe in assorbimento nella banda ultravioletta

- Idrogeno molecolare**

- La molecola interstellare più abbondante
- Transizioni a $\lambda < 115 \text{ nm}$

Spettro estremamente complesso, risolvibile solo con alta risoluzione spettrale



16

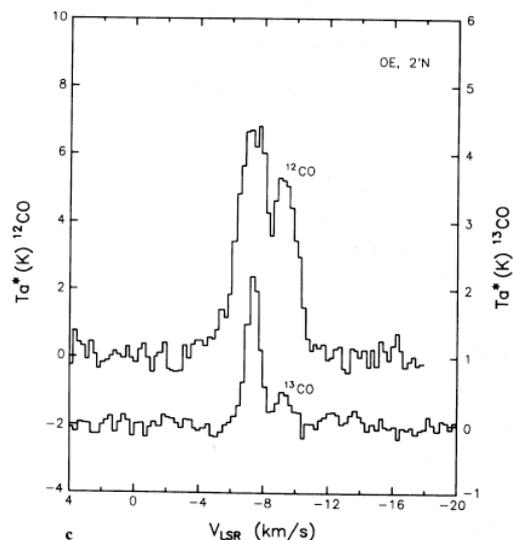
Osservabilità di H₂

- **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 H₂ 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 retrostanti

17

Esempi di spettri molecolari Banda millimetrica

- CO facilmente osservabile e abbondante
- Usato come tracciante di H₂
- 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 ¹³CO



18

Classificazione delle nubi molecolari

Diffuse
Translucent
Dense

19

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

20

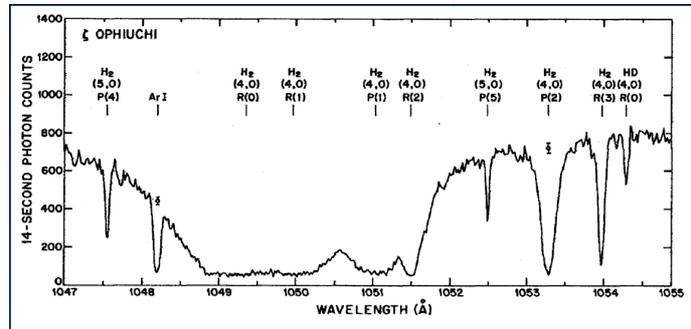
Osservazioni di nubi diffuse

- 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^+ , ...

21

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

- $T \sim 25-50$ K, $n_H \sim 100-500$ cm^{-3}

22

Translucent clouds

- Nubi con estinzione totale nel visibile $1 \text{ mag} \leq A_V \leq 5 \text{ mag}$
 - 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

23

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 e riuscire a mappare la distribuzione del gas molecolare in regioni dense

24

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
- A seconda del loro grado di complessità, i diversi tipi di molecole appaiono in diversi tipi di regioni interstellari, comprese nubi molecolari autogravitanti e regioni circumstellari

25

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 ₃ H	C ₅	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C ₅ N?	HC ₉ N	HC ₁₁ N
AlF	C ₂ H	1-C ₃ H	C ₄ H	1-H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	HCOOCH ₃	CH ₃ CH ₂ CN	(CH ₃) ₂ CO		
AlCl	C ₂ O	C ₃ N	C ₄ Si	C ₂ H ₄	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COOH?	(CH ₃) ₂ O	NH ₂ CH ₂ COOH?		
C ₂	C ₂ S	C ₃ O	1-C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₃ N	C ₇ H	CH ₃ CH ₂ OH			
CH	CH ₂	C ₃ S	c-C ₃ H ₂	CH ₃ NC	HCOCH ₃	H ₂ C ₆	HC ₇ N			
CH ⁺	HCN	C ₂ H ₂	CH ₂ CN	CH ₃ OH	NH ₂ CH ₃		C ₈ H			
CN	HCO	CH ₂ D ⁺ ?	CH ₄	CH ₃ SH	c-C ₂ H ₄ O					
CO	HCO ⁺	HCCN	HC ₃ N	HC ₃ NH ⁺						
CO ⁺	HCS ⁺	HCNH ⁺	HC ₂ NC	HC ₂ CHO						
CP	HOC ⁺	HNCO	HCOOH	NH ₂ CHO						
CSi	H ₂ O	HNCS	H ₂ CHN	C ₅ N						
HCl	H ₂ S	HOCO ⁺	H ₂ C ₂ O							
KCl	HNC	H ₂ CO	H ₂ NCN							
NH	HNO	H ₂ CN	HNC ₃							
NO	MgCN	H ₂ CS	SiH ₄							
NS	MgNC	H ₃ O ⁺	H ₂ COH ⁺							
NaCl	N ₂ H ⁺	NH ₃								
OH	N ₂ O	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/>

26

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 per limitazioni osservative
 - le densità colonnari relativamente basse nelle nubi diffuse, non permettono 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 ₂ H	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 ₂ CO	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 ₃ H 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)

27

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
 - involucri 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 ₂ H ₄	Ethene	circ
HC ₄ H	Butadiyne	circ
H ₂ C ₄	Butatrienylidene	circ, cc, lc
C ₅ H	Pentadiynyl	circ, cc
CH ₃ C ₂ H	Propyne	cc, lc
C ₆ H	Hexatriynyl	circ, cc, lc
C ₆ H ⁻	Hexatriynyl ion	circ, cc, lc
H ₂ C ₆	Hexapentaenylidene	circ, cc, lc
HC ₆ H	Triacetylene	circ
C ₇ H	Heptatriynyl	circ, cc
CH ₃ C ₄ H	Methyldiacetylene	cc
CH ₃ CHCH ₂	Propylene	cc
C ₈ H	Octatetraynyl	circ, cc
C ₈ H ⁻	Octatetraynyl ion	circ, cc
CH ₃ C ₆ H	Methyltriacetylene	cc
C ₆ H 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.

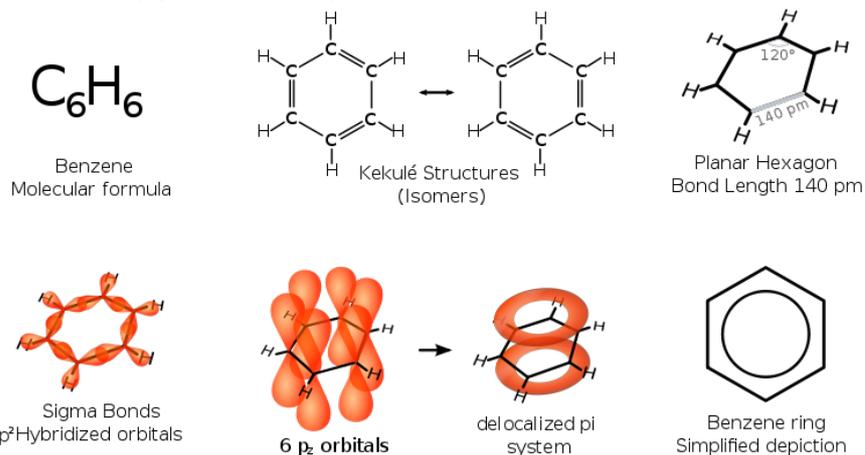
28

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



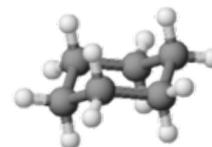
Astronomia Osservativa C, ISM 4, Vladilo (2011)

29

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



Astronomia Osservativa C, ISM 4, Vladilo (2011)

30

Molecole organiche interstellari

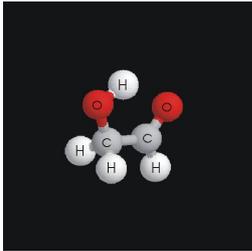
Quanto possono essere complesse?

- Esempio

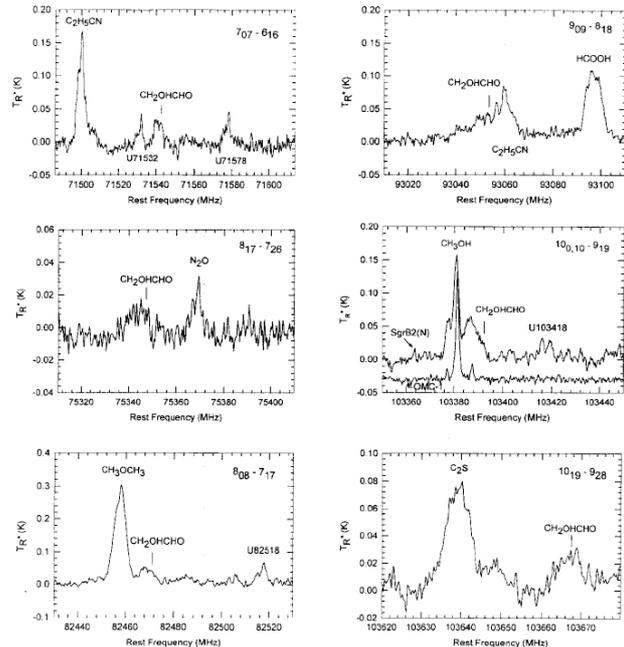
- Glicolaldeide (CH_2OHCHO)

- 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
 $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$



Astronomia Osservativa C, ISM 4, Vladilo (2011)

31

Molecole organiche interstellari

Quanto possono essere complesse?

- Uno dei casi dibattuti in letteratura è quello della glicina, l'amminoacido più semplice ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)

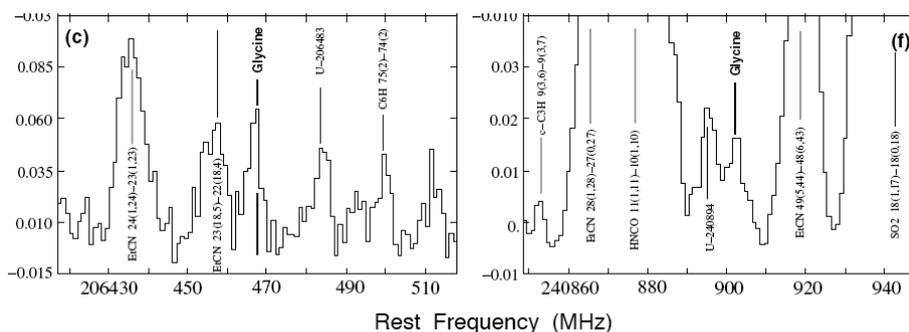
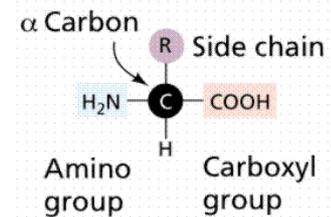
- Ci sono state proposte di identificazione di glicina interstellare, inizialmente abbastanza convincenti

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)

Conventional depiction



Astronomia Osservativa C, ISM 4, Vladilo (2011)

32

- 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