

Aula 9 - Astroquímica experimental: Tipos de experimentos e técnicas experimentais.

A. Objetivos da aula

Apresentar ao aluno uma visão geral dos diferentes experimentos realizados na área de astroquímica. Veremos as principais características, as limitações e de cada experimento e quais grupos de pesquisas espalhados pelo mundo os realizam.

B. Introdução

Na área de astroquímica experimental os experimentos podem ser divididas em dois grupos: **experimentos na fase gasosa e na fase condensada (gelos astrofísicos)**. Nos experimentos envolvendo a fase gasosa são simulados, por exemplo, a componente gasosa do meio interestelar, atmosfera de planetas, comas cometárias e outros ambientes astrofísicos que contenham espécies químicas na fase gasosa. Nos experimentos envolvendo a fase condensada (gelos astrofísicos) investigam-se cenários que estão baixas temperaturas, muitas vezes da ordem de algumas dezenas de kelvins, como grãos de poeira interestelar/circunstelar, grãos de poeira em discos proto-planetários. Também são investigadas as superfícies congeladas de planetas/luas/asteroides, cometas, aerossóis em suspensão em atmosferas planetárias/lunares, etc.

Em geral as investigações tentam simular as características físico-químicas dos ambientes em questão. Em alguns casos a análise dos dados experimentais pode ser comparada diretamente com dados de telescópios mas, na maior parte das vezes não existe uma comparação direta. Os experimentos fornecem vínculos importantes para construção de modelos químicos e físico-químicos dos ambientes bem como para a compreensão da evolução química dos mesmos.

C. Experimentos na fase gasosa (MI, atmosferas planetárias/lunares)

- reações químicas envolvendo espécies neutras, iônicas, radicalares e elétrons de baixa energia.
- interação de espécies químicas com agentes ionizantes (fótons, elétrons, íons)
- taxas de reação, seções de choque e tempos de meia vida
- Espectroscopia Molecular (IR e Rádio).

Table 2. Typical Reaction Types and Coefficients

Reaction Type	Example	Typical Rate Coefficient
Ion-Neutral	$\text{H}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}_2$	$\sim 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Radiative Association ^a	$\text{C}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2^+ + h\nu$	$\sim 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Neutral Exchange	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$\sim 10^{-11} - 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Charge Transfer	$\text{C}^+ + \text{S} \rightarrow \text{S}^+ + \text{C}$	$\sim 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Radiative Recombination ^a	$\text{C}^+ + e^- \rightarrow \text{C} + h\nu$	$\sim 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Dissociative Recombination ^a	$\text{H}_3\text{O}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$\sim 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Photoionization	$\text{C} + h\nu \rightarrow \text{C}^+ + e^-$	$\sim 10^{-9} e^{-\gamma A\nu} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Photodissociation	$\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{OH}$	$\sim 10^{-9} e^{-\gamma A\nu} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Fig – reações típicas na fase gasosa (Bergin et al. 2009, Earth Plan. Astr.)

D. Experimentos na fase condensada (grãos de poeira interestelar, cometas, aerossóis, etc.)

- Interação gás-grão (catalise heterogena, catalise Fischer-Tropsch), adsorção
- Desorção, evaporação térmica, Clatratos hidratados,
- Desorcao induzida por raios x.
- Sputtering
- Formação do H₂, Fracionamento de deutério.
- Interação de gelos astrofísicos com agentes ionizantes (fótons, elétrons, íons), Fotólise e Radiólise,
- taxas de reação, seções de choque e tempos de meia vida
- Sticking coefficients e binding energies.
- Espectroscopia Molecular (IR).

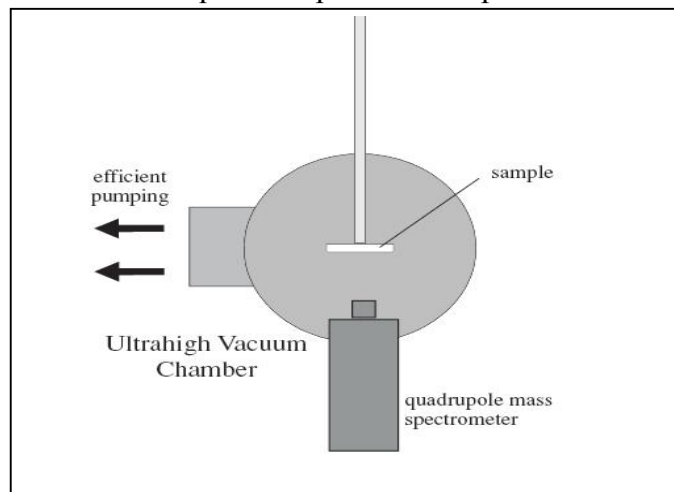
D.1 TPD – Thermal programmed desorption.

Com essa técnica estuda-se a evaporação de espécies condensadas. Determina-se a temperatura de sublimação e também o sticking power.

Requisitos experimentais: UHV + Aquecimento lento e controlado + QMS

- UHV (10⁻⁹ mbar → ~ 1 monolayer per hour ~ 10¹² mols/cm² s)
- Bombeamento eficiente para prevenir acumulação de gás na câmara.
- Rampa de aquecimento constante (ex. β=1K/s)
- Estudar o aprisionamento de gases; “Anelamento” de gelos astrofísicos.

Esquema experimental típico



A desorcao molecular devido ao aquecimento lento das amostras congeladas é estudada teoricamente pela *equação Polanyi-Wigner*:

$$R(T) = -\frac{dN_s}{dT} = \frac{A}{\beta} N_s^m \exp^{-E_d/k_B T}$$

$R(T)$ = Taxa de desorcao

A = Fator pre-exponencial (obtido experimentalmente)

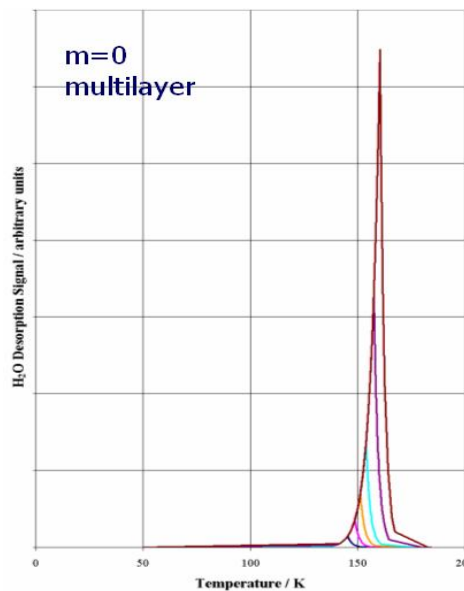
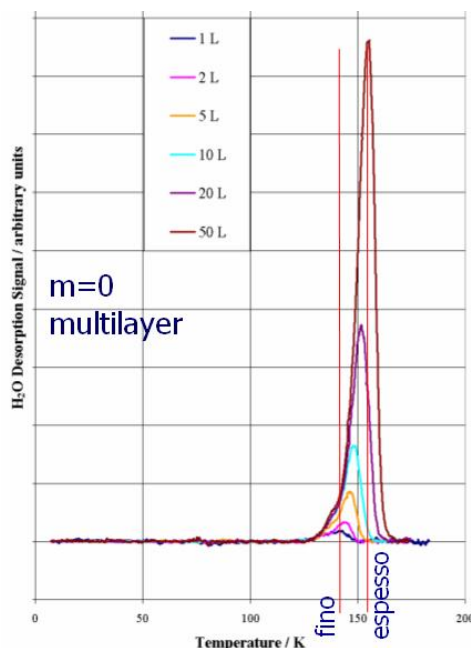
β = Rampa de aquecimento (K/s)

Energia de desorção, $E_d \approx \Delta_{sub}H$

$m=0$ → multilayer ices (bulk of solid ices)

$m=1$ → monolayer (molecule-surface region)

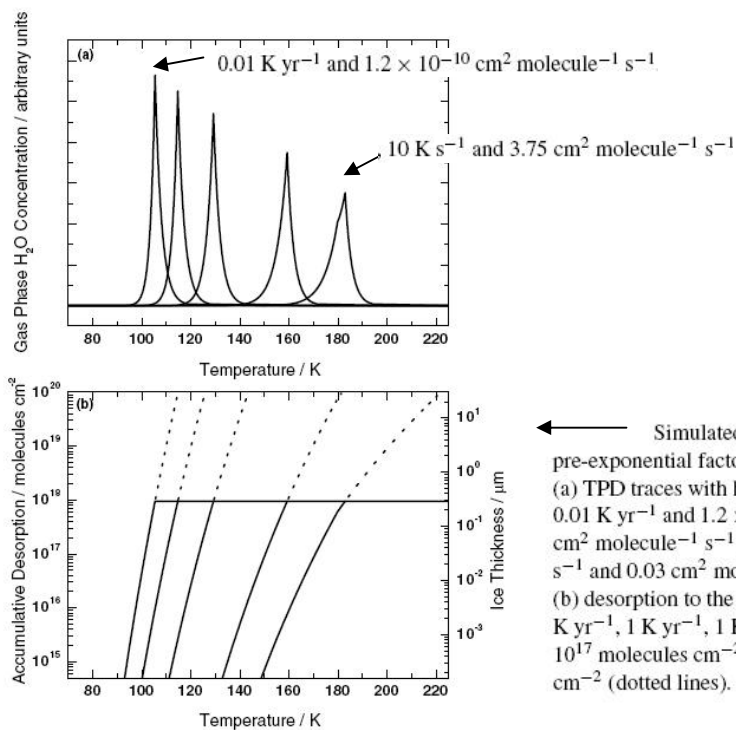
D.1.1 TPD de agua pura sobre superficie de ouro (Fraser etal 2001 MNRAS ; Collings etal 2004 MNRAS)



Modelo Teórico usando Eq. Polanyi-Wigner

$$-\frac{dn_{H_2O(bulk)}}{dt} = 10^{30 \pm 2} e^{-48,000 \pm 500 / RT} \text{ molec cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

O pico da temperature de sublimacao tambem pode depender da velocidade da rampa de aquecimento e da velocidade de bombeamento da camara de vacuo como é mostrado na figura abaixo.



← Simulated desorption profiles of water ice: reaction order, $i = 0$; pre-exponential factor, $\nu_0 = 10^{30}$; adsorption energy, $E_{des} = 48 \text{ kJ mol}^{-1}$; (a) TPD traces with heating rates and pumping speeds of, from left to right, 0.01 K yr^{-1} and $1.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 1 K yr^{-1} and $1.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 1 K d^{-1} and $4.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 0.08 K s^{-1} and $0.03 \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 10 K s^{-1} and $3.75 \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; (b) desorption to the gas phase with heating rates of, from left to right, 0.01 K yr^{-1} , 1 K yr^{-1} , 1 K d^{-1} , 0.08 K s^{-1} and 10 K s^{-1} : desorption up to $9.5 \times 10^{17} \text{ molecules cm}^{-2}$ (solid lines), desorption beyond $9.5 \times 10^{17} \text{ molecules cm}^{-2}$ (dotted lines).

D.1.2 TPD de outros gases depositados em superfície de ouro (Collings et al 2004, MNRAS, 354, 1133).

Collings et al. Mon. Not. R. Astron. Soc. **354**, 1133–1140 (2004)

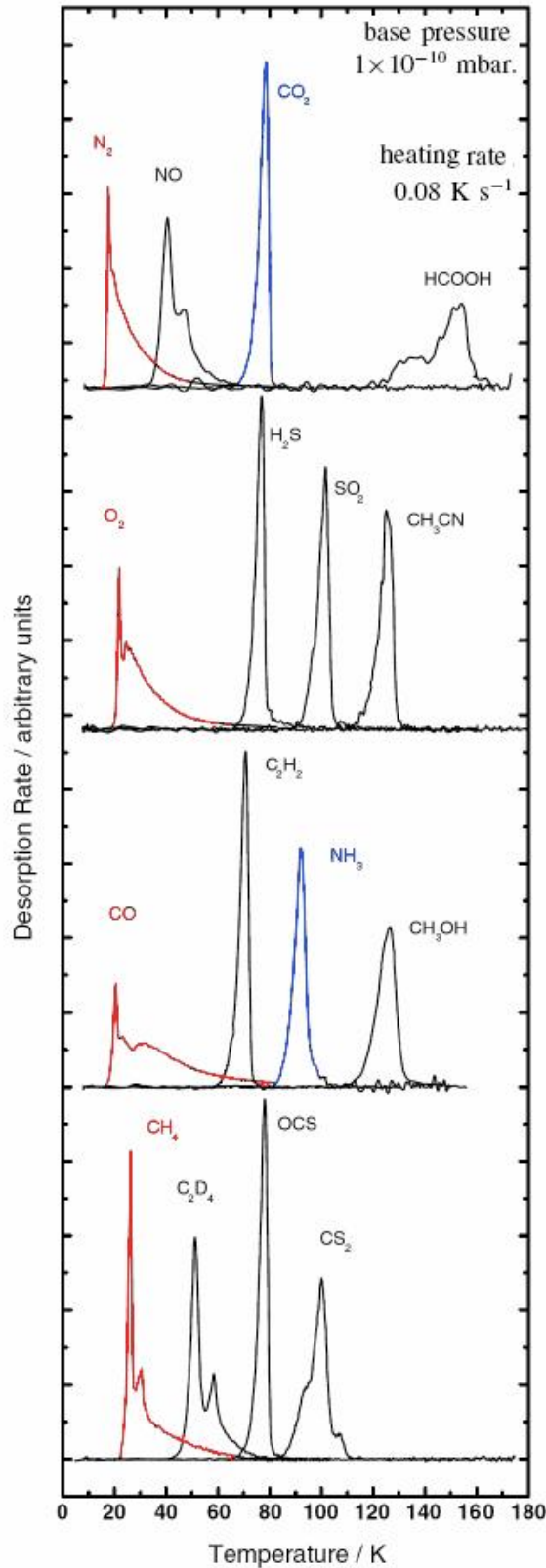


Figure 1. TPD traces of various species (5-L_m exposure) deposited on to a bare gold substrate. Each trace has been arbitrarily scaled such that the total desorption yield is equal. Traces are offset in four groups for clarity.

Evaporation temperatures
 $P = 1e-10$ mbar

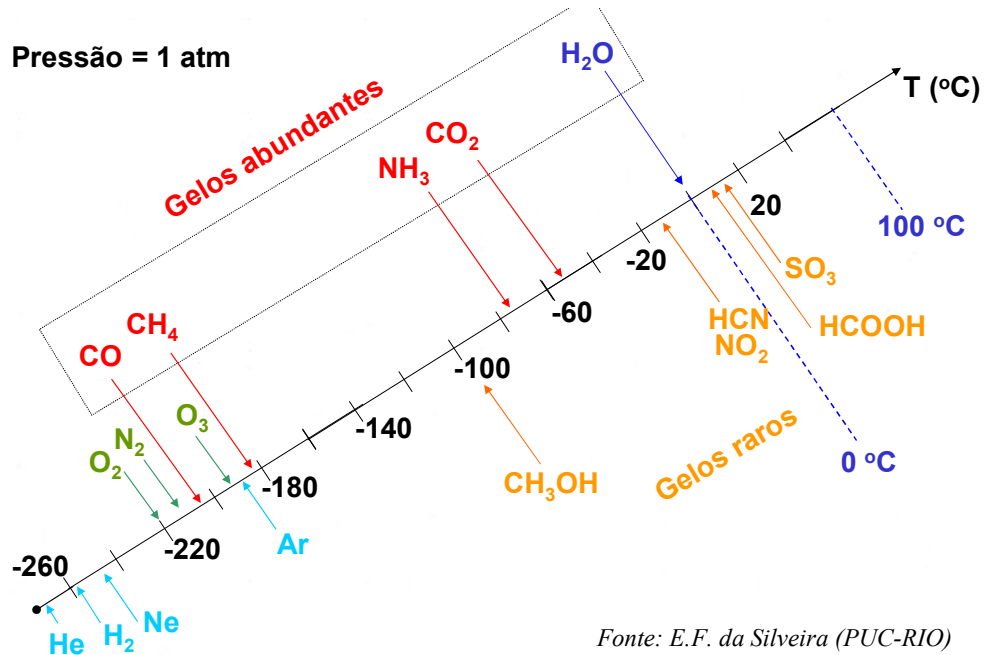
Species	T_{evap} (lab) (K)
H ₂ O	150
CH ₃ OH	99
HCN	95
SO ₂	83
NH ₃	78
CO ₂	72
H ₂ CO	64
H ₂ S	57
CH ₄	31
CO	25
N ₂	22

Mumma et al.
1993, PP111

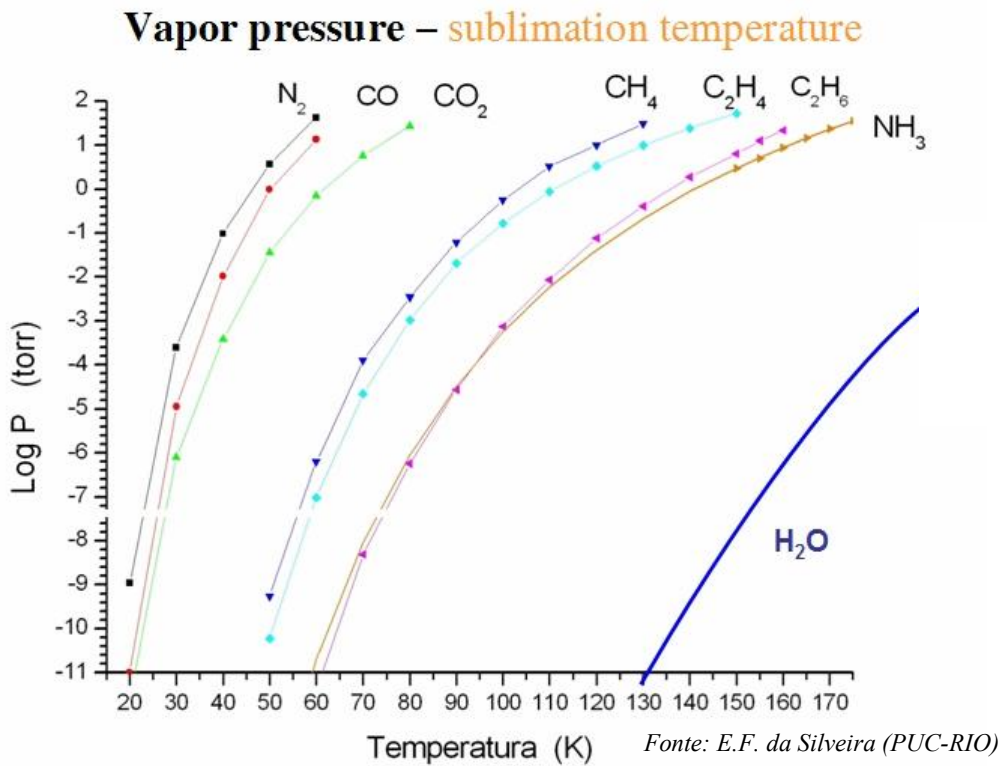
-Sublimation temperatures for pure ices as measured in lab; values in space are lower because of lower pressure

Van Dishoeck 2008, Astrochemistry lectures

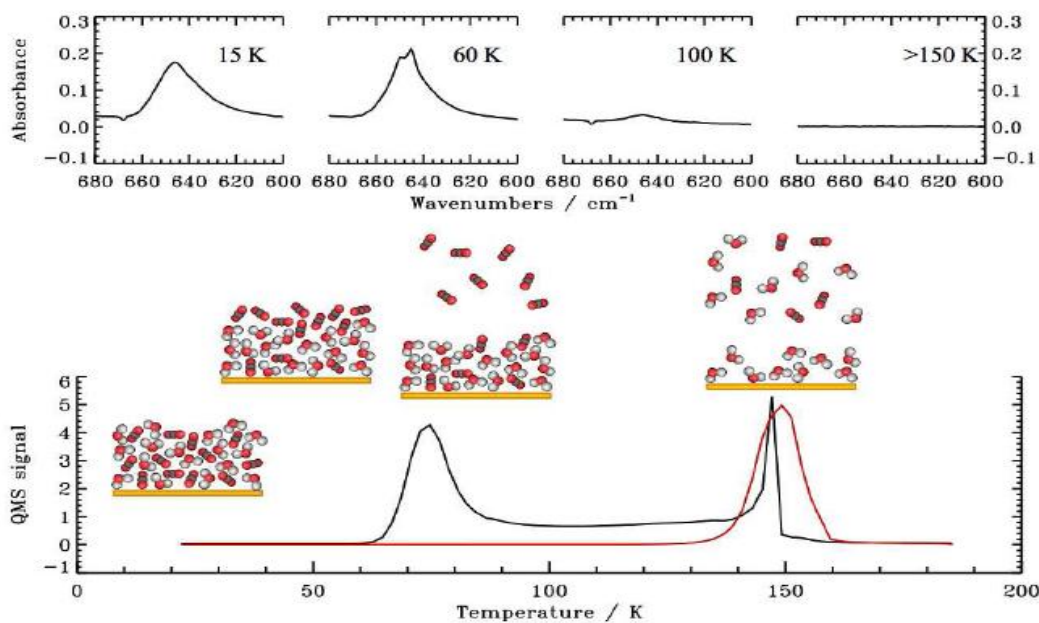
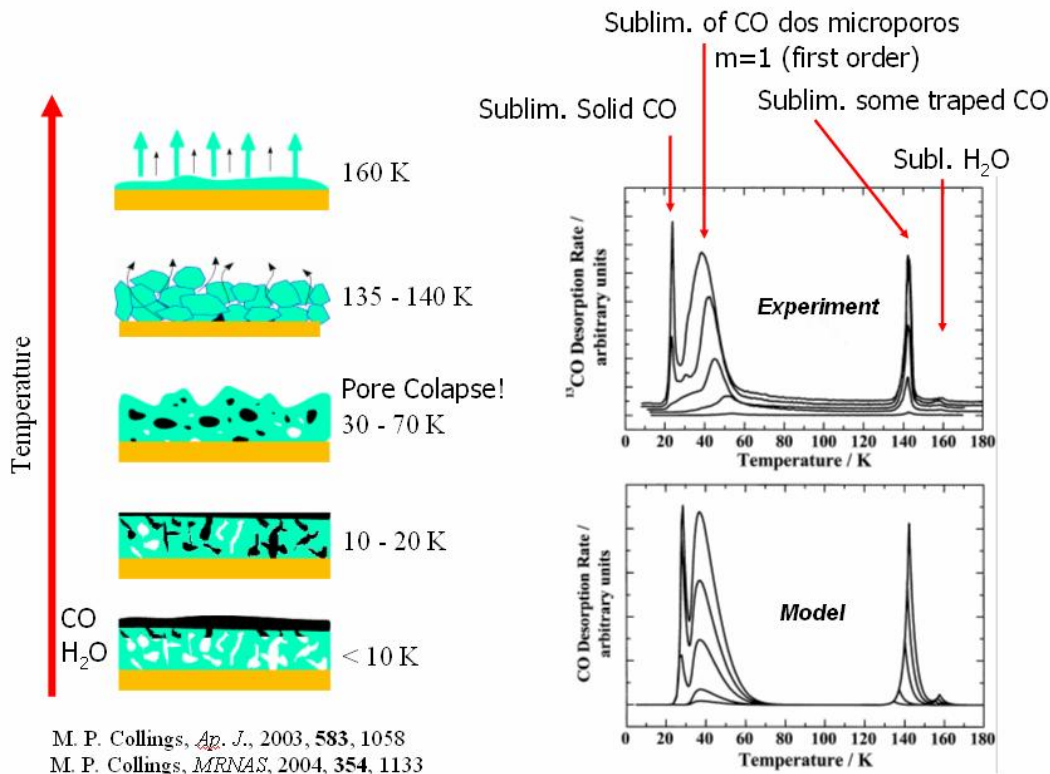
Obs. Obviamente a temperatura de condensação ou sublimação depende da pressão. À pressão atmosférica temos a seguinte situação:



Diminuído a pressão os gases passam a se condensar a temperaturas mais baixas.



D.1.3 TPD do CO sobre gelo de água (Collings et al 2003, *ApJ* 583, 1058; Collings et al 2004, *MNRAS*, 354, 1133)



Karin Oberg PhD thesis, 2009

Figure 1.9 – The changes in a $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ ice mixture with temperature and the recorded output by the mass spectrometer and the infrared spectrometer in response to the dynamical processes in the ice. The top panel shows the CO_2 bending mode at $15\ \mu\text{m}$ at 15 K when mixed with H_2O , at 50 K when the ice is partly segregated, at 100 K when most CO_2 has desorbed and above 150 K following desorption of the H_2O ice and the CO_2 molecules trapped in the H_2O matrix. The bottom panel shows the CO_2 (black) and H_2O (red) ice desorption rates as a function of temperature. In this mixture most CO_2 desorbs around 70 K , but some is trapped in the H_2O ice and desorbs with H_2O at 150 K .

D.1.4 TPD de diversas espécies sobre gelo de água e junto de vapor de água (Collings et al 2003, ApJ 583, 1058; Collings et al. 2004, MNRAS, 354, 1133)

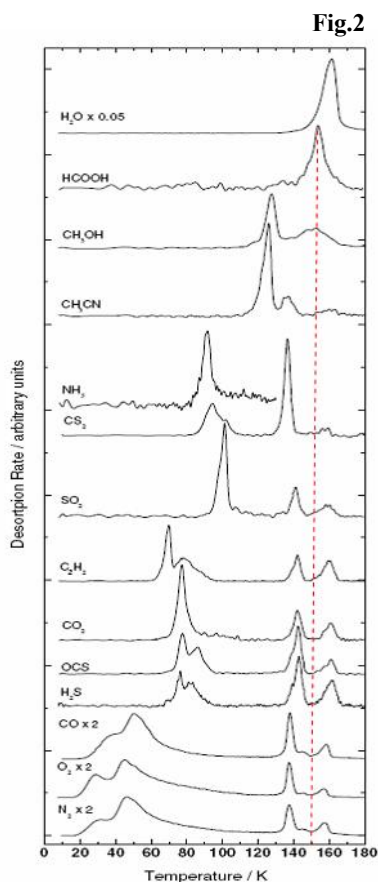


Fig.2

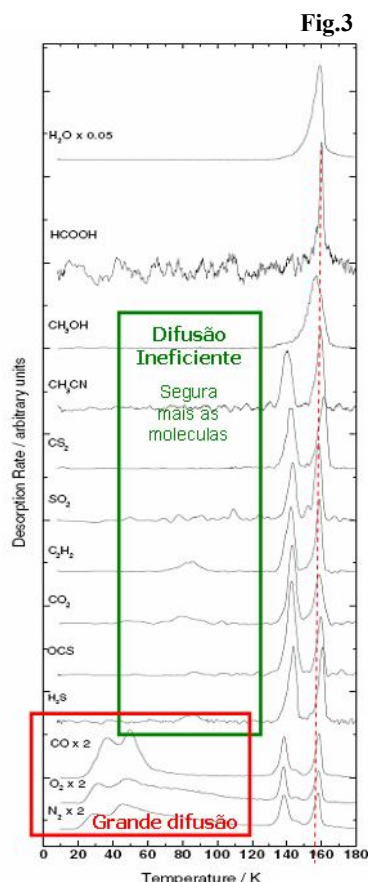
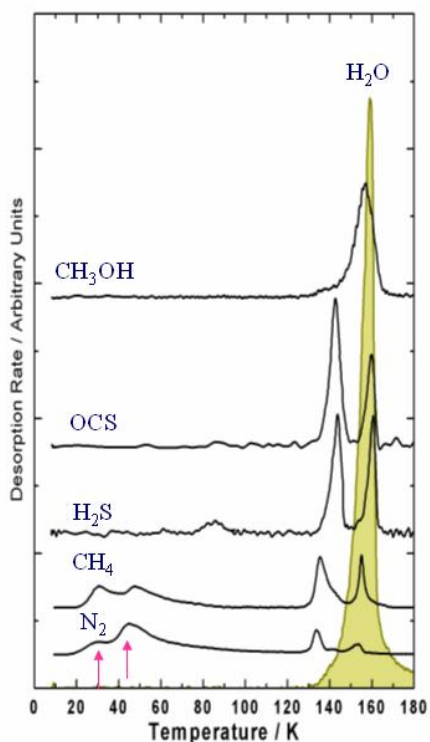


Fig.3

Figure 2. TPD traces of various species (5-L_m exposure) deposited on to a pre-adsorbed H₂O film (100 L_m). Traces are offset for clarity. Each trace has been arbitrarily scaled such that the total desorption yield is proportional to the exposure. The CO, O₂ and N₂ traces have been further scaled by a factor of 2 for clarity. The H₂O trace for each experiment was the same within experimental error. Therefore, only a single H₂O trace is shown, and this has been further scaled by a factor of 0.05 for clarity.

Figure 3. TPD traces of various species (5-L_m exposure) co-deposited with H₂O (100 L_m). Traces are offset for clarity. Each trace has been scaled arbitrarily as in Fig. 2. The H₂O trace for each experiment was the same within experimental error. Therefore, only a single H₂O trace is shown.

Obs. Tipos de comportamento distintos nos experimentos de TPD de gelos heterogêneos (espécie + água).



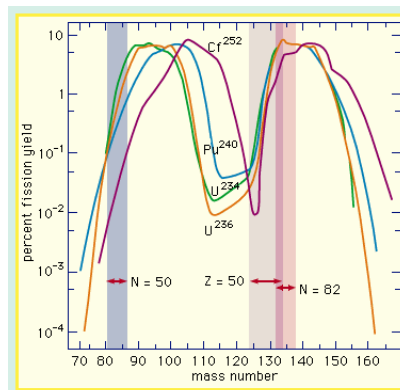
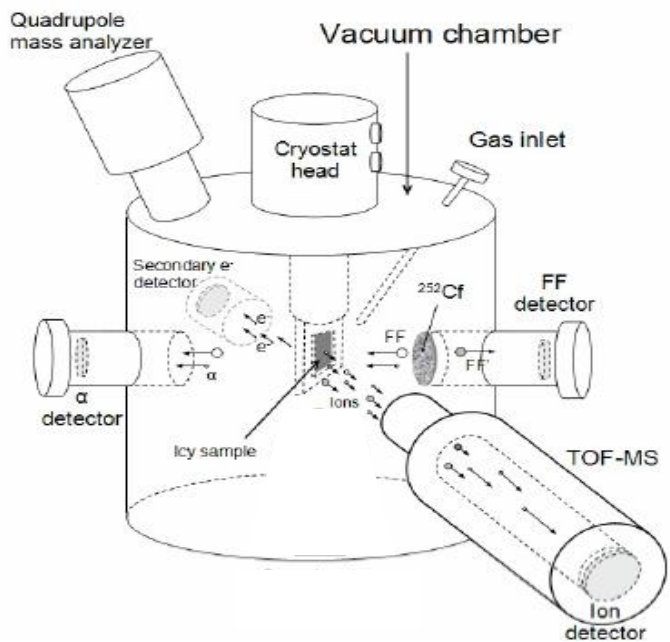
← **TIPO 1** — Moléculas que fazem pontes de hidrogênio (ex. NH₃, CH₃OH, ...). Desorvem quando o gelo de água desorve.

← **TIPO 2** - Espécies que tem $T_{sub} > T_{pore-collapse}$ (Ex. H₂S, CH₃CN, ...) Apresentam uma habilidade limitada de difusão não sendo aprisionadas (trap.) quando sobrepostas pelo gelo de água mas possuem um grande potencial de aprisionamento em situações de misturas gasosas.

← **TIPO 3** - Espécies que tem $T_{sub} < T_{pore-collapse}$ (ex. N₂, O₂, CH₄, CO...). Difundem rapidamente e se comportam como CO exibindo quatro características no espectro TPD quando em misturas. **Espécies muito voláteis!** Os dois picos da esquerda são da desorção das multicamadas e da monocamada.

D.2 PDMS/TOF-MS

- PDMS – Cf: Plasma Desorption Mass spectrometry by ^{252}Cf fission frag.
 - $E \sim 65\text{MeV}$; (Regime eletrônico)
 - Baixo fluxo $\sim 1000\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$.
- UVH + TOF-MS
 - Track: Atomização e molecularização
 - Dissociação molecular (via secondary e^-); Novas espécies (via secondary e^-).
 - Sputtering. Produção de Clusters; íons positivos e negativos.



The light mass group shifts to higher masses as the mass of the fissioning nucleus increases, while the heavy group remains nearly stationary. The shaded areas show the location of the closed shells of 50 protons, 50 neutrons, and 82 neutrons (see text).

Ex. Gelo de água

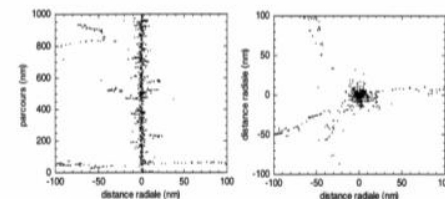
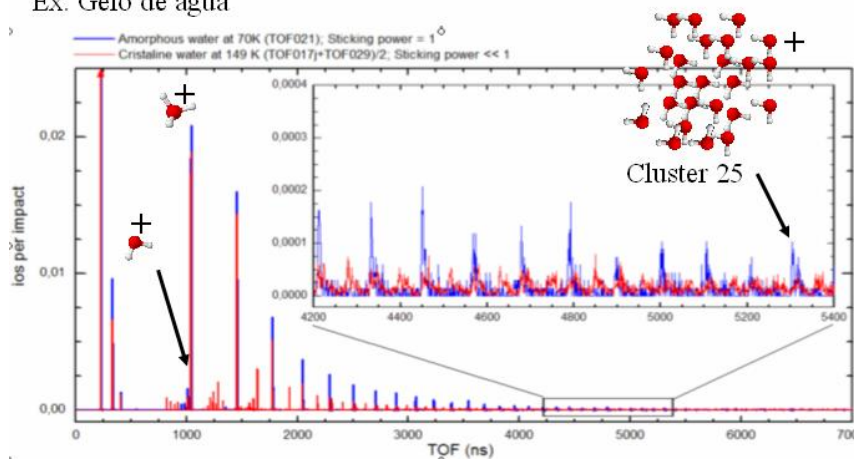


Diagrama esquemático mostrando a penetração de íons pesados em gelos astrofísicos simulados (Pilling et al. 2009, A&A)

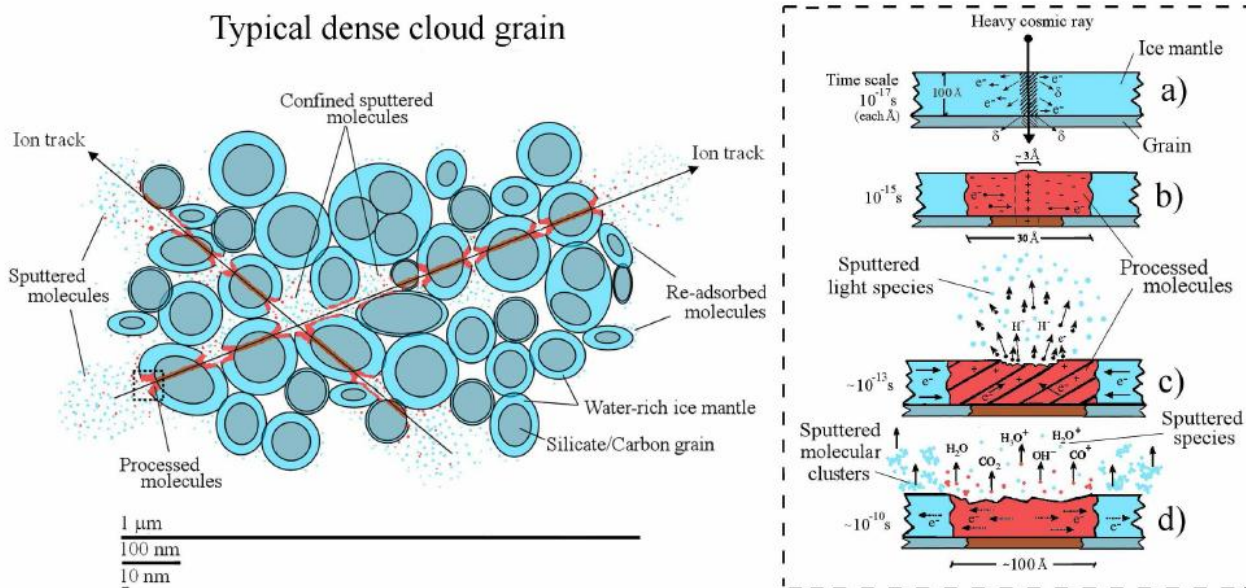
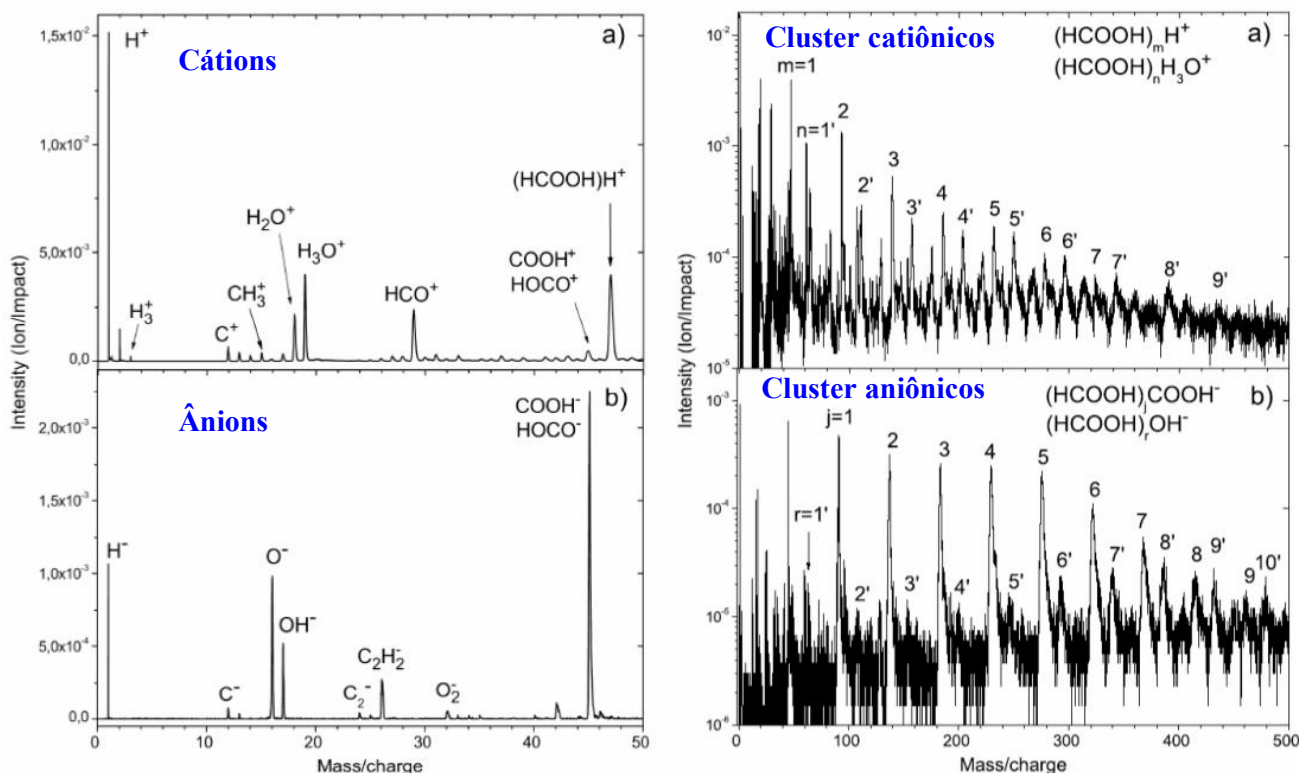
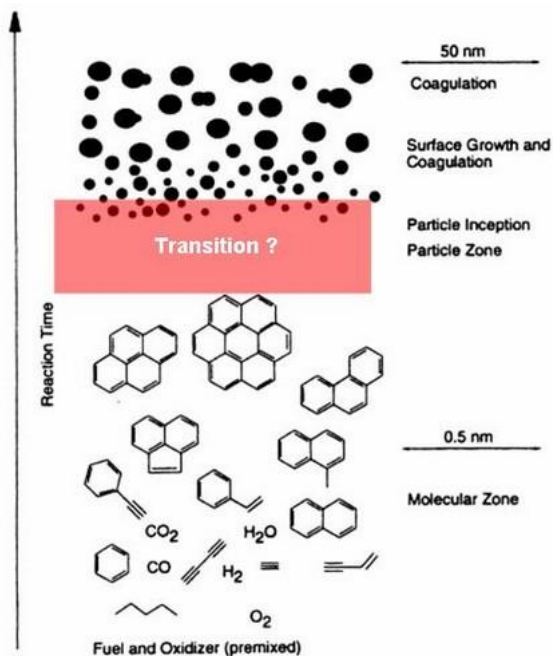


Fig. 7. Schematic view showing the interaction between heavy ion cosmic ray with a typical interstellar grain inside dense clouds. The ion track along the coagulate sub-micron size grains, the grain mantles, the processed and the sputtered molecules are indicated. Figure insets were adapted from Andrade et al. (2008) and indicate the physical-chemical changes on the grain mantle due to the impact with heavy ion. See details in text.

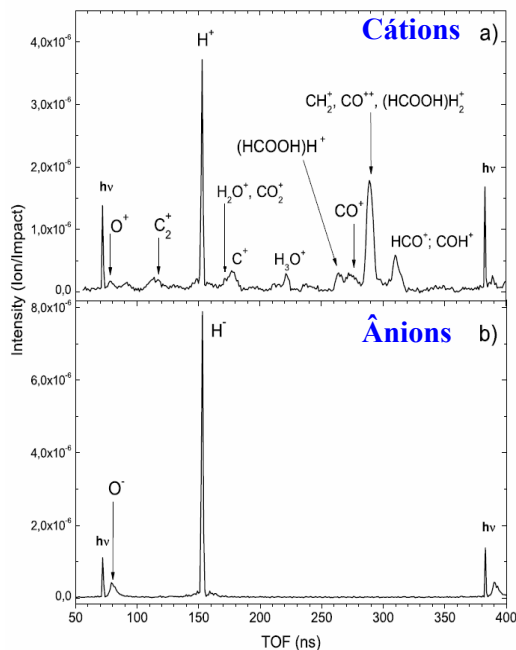
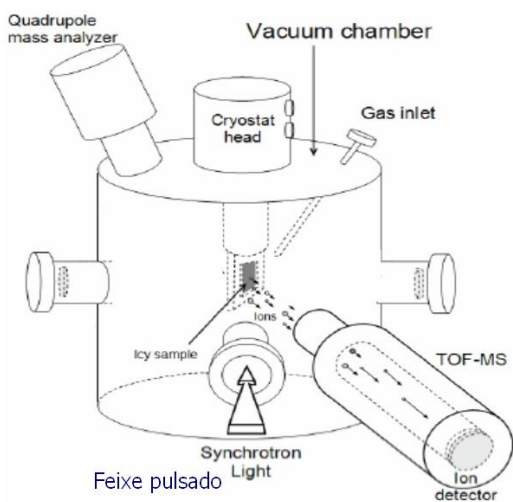
Experimento de PDMS em gelo de ácido formico (Andrade et al. 2008, JPC)





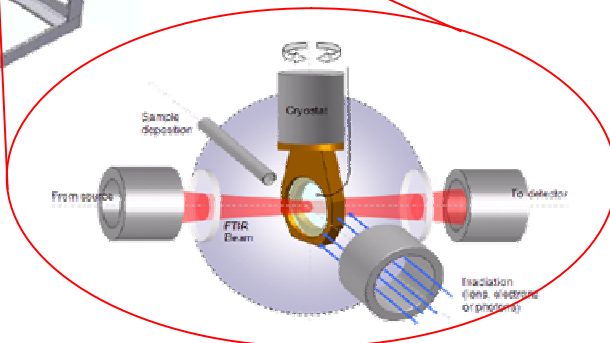
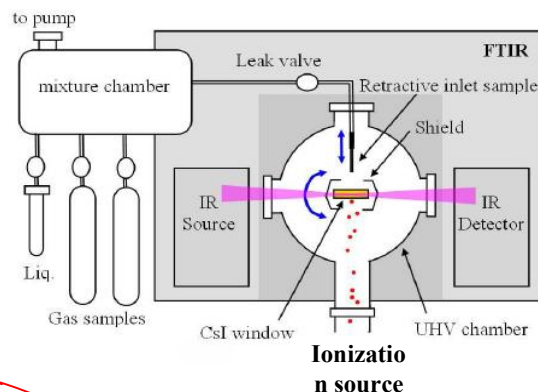
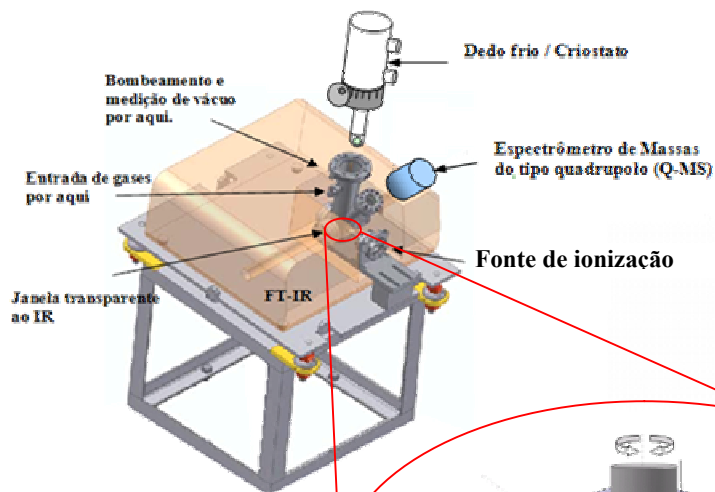
D.3 PSID/TOF-MS

- PSID – Photon Stimulation Ion Desorption
 - Raios X; Feixe Pulsado (LNLS)
- UVH + TOF-MS
 - Dissociação molecular.
 - Desorção estimulada.
 - Íons positivos e negativos.
 - NÃO produz Clusters



D.1 Experimentos de Fotólise/Radiólise e de análises *in-situ* por FTIR

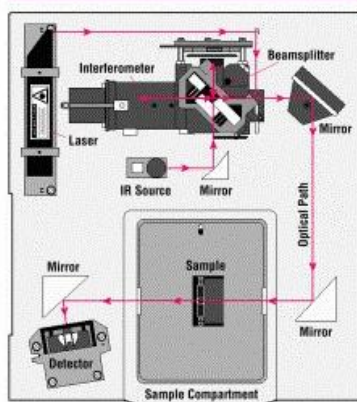
Diagrama de montagem experimental típica de experimentos de irradiação (fotólise ou radiólise) de gelos astrofísicos com análise *in-situ* utilizando FTIR



Equipamento FTIR de bancada
 USS 20 000 (JASCO, SHIMADZU, NICOLET,
 THERMO SCI.)



A Simple Spectrometer Layout



Pathlength difference = x

The intensity detected of two plane waves:

$$I = |E|^2 = |E_1|^2 + |E_2|^2 + 2E_1 \cdot E_2 \cos(\theta)$$

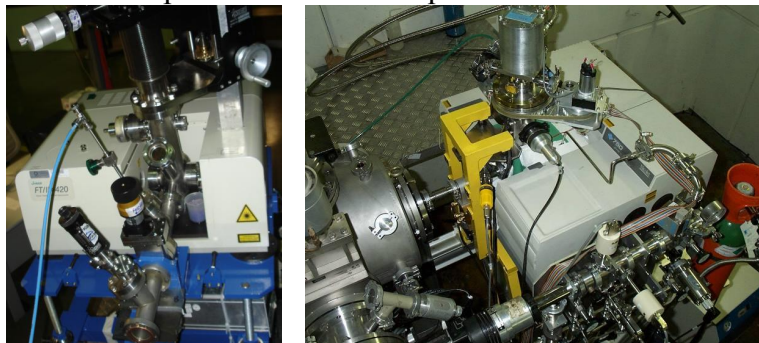
Normal incidence, $\theta = kx$, can simplify to:

$$I(x) = 2[1 + \cos(kx)]$$

For non-monochromatic light:

$$\begin{aligned} I(x) &= \int_0^{\infty} [1 + \cos(kx)] G(k) dk \\ &= \int_0^{\infty} G(k) dk + \int_0^{\infty} G(k) \frac{e^{ikx} + e^{-ikx}}{2} dk \\ &= \frac{1}{2} I(0) + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} G(k) e^{ikx} dk \end{aligned}$$

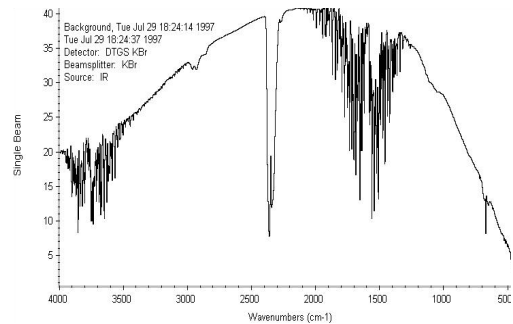
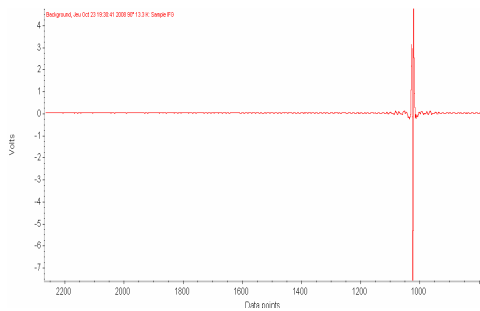
FTIR em experimentos de astroquímica



Obtendo um espectro FTIR

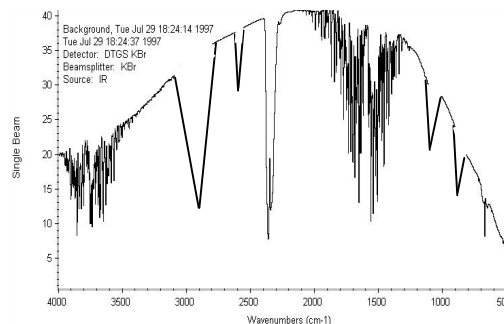
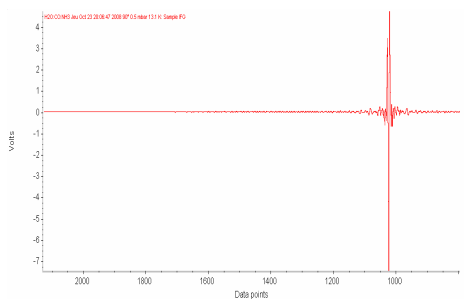
Interferograma do BG (background)

Espectro de absorvância do BG



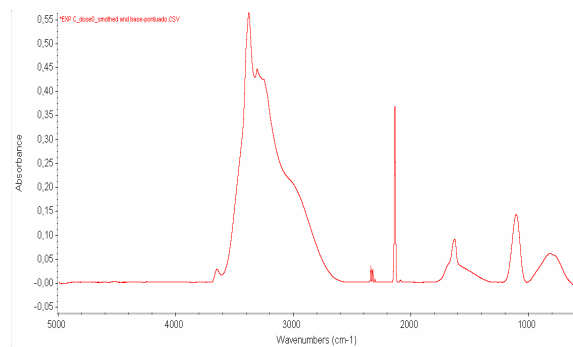
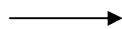
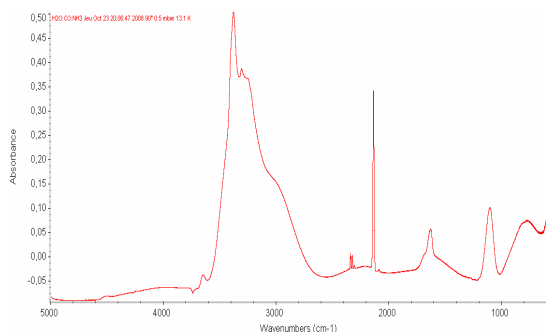
Interferograma do BG + amostra

Espectro de absorvância do BG + amostra



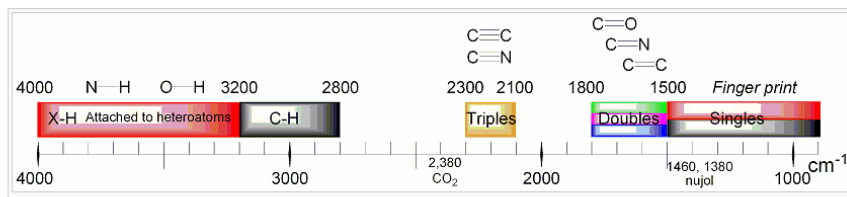
A conversão dos interferogramas para espectros em absorção (ou transmissão) é automática dentro do software de aquisição de dados. Nos experimentos mais avançados é possível modificar o processo de conversão do interferograma, por exemplo, alterando algumas funções matemáticas e outros parâmetros dentro do software. Depois de obtido os espectros do BG e do BG + amostra é realizado a **SUBTRAÇÃO** de um pelo outro e, finalmente, obtemos o espectro de absorção da amostra. Subtraindo o espectro de background

Corrigindo a linha de base



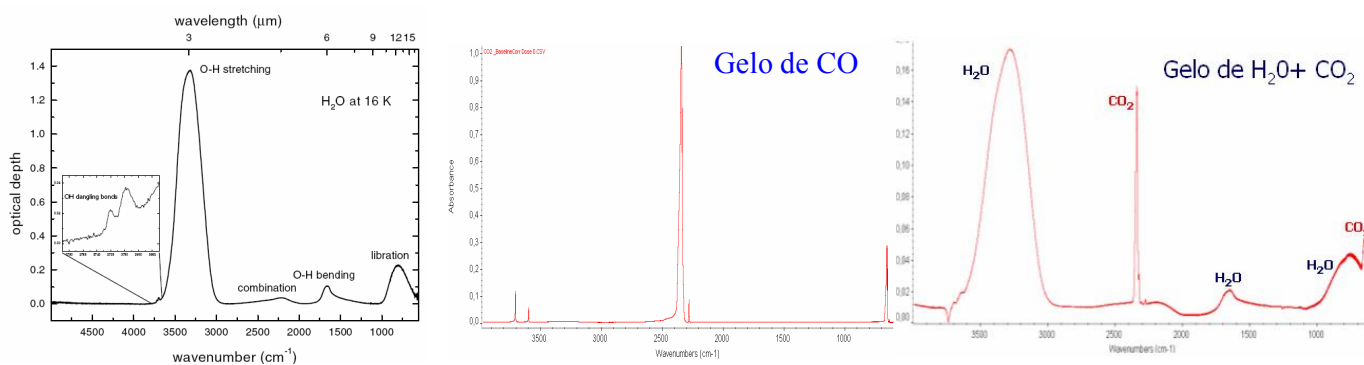
Em alguns casos ainda é necessária a subtração da linha de base (como visto acima).

Resumo das regiões no espectro infravermelho devido às vibrações associadas a algumas ligações químicas:

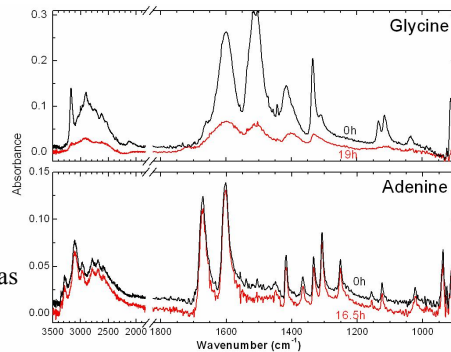


Wavenumbers listed in cm^{-1} .

Dessa forma espécies químicas distintas apresentam espectros IR distintos. Contudo dependendo da complexidade química a interpretação dos espectros pode ser bem complicada.



Palumbo 2006 JPCS.



Pilling e tal 2009 IAU proc. Espectros de biomoléculas obtidos no LNLS antes e após irradiação com raios X

Dependendo do tipo de vibração entre as ligações de uma molécula, a banda associada a ela no espectro IR pode aparecer mais ou menos intensa. Essa dependência é chamada de “Força da banda” ou “Força da vibração” e pode ser calculada ou medida experimentalmente. Embora essa ultima opção seja a mais encorajada. Abaixo temos alguns exemplos de força da banda para algumas vibrações de diferentes espécies moleculares.

Table 11.2 – The original ice infrared bands and the photoproduct spectral features used for quantification.

Karin Oberg PhD thesis, 2009

Species	Band (cm ⁻¹)	Band strength ^a (cm ⁻¹)	Reference
CH ₄	1300	6.1×10 ⁻¹⁸	Moore & Hudson (1998)
NH ₃	1070	1.7×10 ⁻¹⁷	D’Hendecourt & Allamandola (1986)
CO ₂	2343	7.6×10 ⁻¹⁷	Gerakines et al. (1995)
H ₂ O	1670	1.2×10 ⁻¹⁷	Gerakines et al. (1995)
C ₂ H ₆	2976	1.1×10 ⁻¹⁷	Moore & Hudson (1998) ^b
	821	1.9×10 ⁻¹⁸	Pearl et al. (1991)
C ₂ H ₄	1436	2.9×10 ⁻¹⁸	Moore & Hudson (1998) ^b
N ₂ H ₄	2768	~1.5×10 ⁻¹⁷	assumed from NH ₃
CH ₃ NH ₂	2794	~5×10 ⁻¹⁸	assumed from C ₂ H ₆
HCN	2087	5.1×10 ⁻¹⁸	Gerakines et al. (2004)
H ₂ CO	1500	3.9×10 ⁻¹⁸	Schutte et al. (1993)
CH ₃ OH	1026	2.8×10 ⁻¹⁷	D’Hendecourt & Allamandola (1986)
CH ₃ CH ₂ OH	1044	7.3×10 ⁻¹⁸	Moore & Hudson (1998) ^b
CH ₃ CHO	1350	6.1×10 ⁻¹⁸	Moore & Hudson (1998) ^b
CO	2139	1.1×10 ⁻¹⁷	Gerakines et al. (1995)
CO ₃	2045	~7.6×10 ⁻¹⁷	assumed from CO ₂
O ₃	1045	1.4×10 ⁻¹⁷	Brewer & Wang (1972)
OCN ⁻	2165	1.3×10 ⁻¹⁶	van Broekhuizen et al. (2005)

^a The uncertainties in the tabulated transmission band strengths is ~20–30% when comparing results from different references, ice mixtures and ice temperatures.

^b In a H₂O ice matrix.

Alem dos experimentos simulando gelos astrofísicos (deposição de gases em superfícies a temperaturas criogênicas) existe uma outra técnica para estudar as moléculas na fase condensada que é o congelamento das mesmas numa matriz de gás inerte (ex. Ne, Ar). Essa técnica é às vezes chamada de Matrix isolation spectroscopy (MIS). Técnica muito utilizada por grupos de pesquisa da NASA AMES para estudar PAHs.

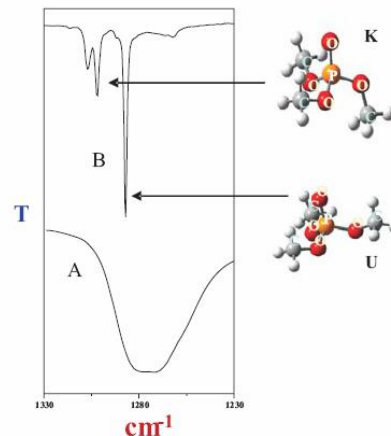
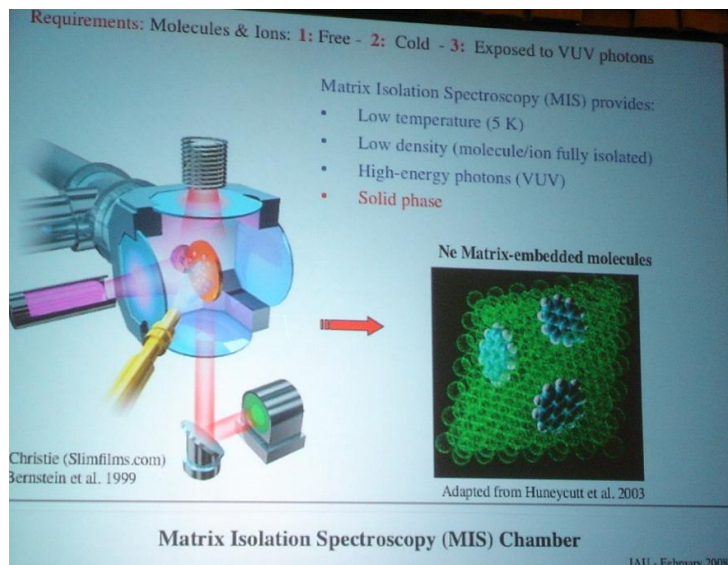
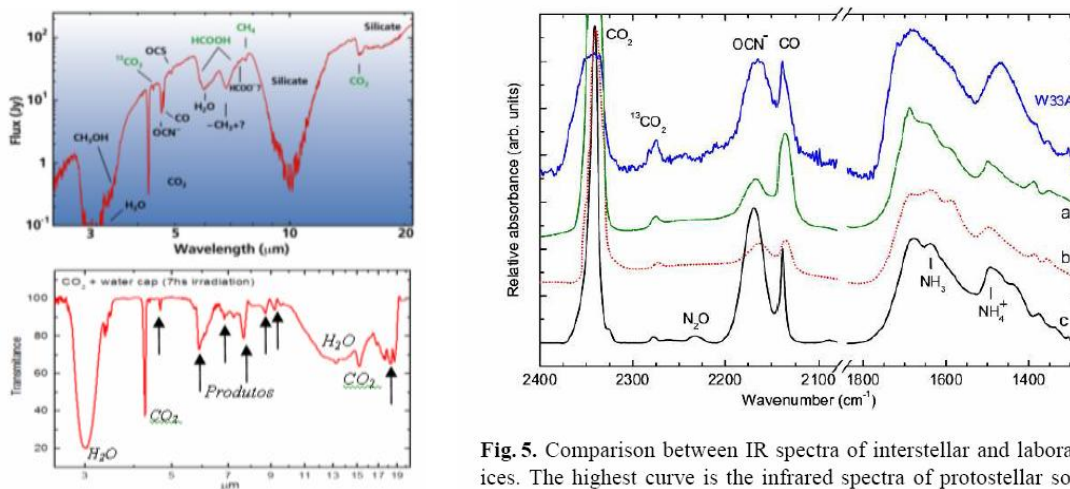


Fig. 1 : A comparison of the infrared spectra of liquid TMP (Trace A) with that obtained for TMP isolated in a N_2 matrix (Trace B). Features of the two conformers, whose structures are shown, are clearly evident in the matrix isolation spectra

Uma das vantagens das análises dos gelos experimentais com infravermelho é sua direta comparação com observações astronômicas



a) Espectro infravermelho de gelo astrofísico do disco proto-planetário em torno da protoestrela W33a (Gibb et al. 1998). b) Espectro infravermelho da amostra de $CO_2 + H_2O$ irradiada por raios X durante 7 horas no LNLS.

Fig. 5. Comparison between IR spectra of interstellar and laboratory ices. The highest curve is the infrared spectra of protostellar source W33A obtained by Infrared Space Observatory (ISO). Lower traces indicate lab spectra of $H_2O:NH_3:CO$ ices after processing by: (a) UV photons (Hudson & Moore 2000); (b) 0.8 MeV protons (Hudson & Moore 2000) and (c) 46 MeV Ni ions (this work).

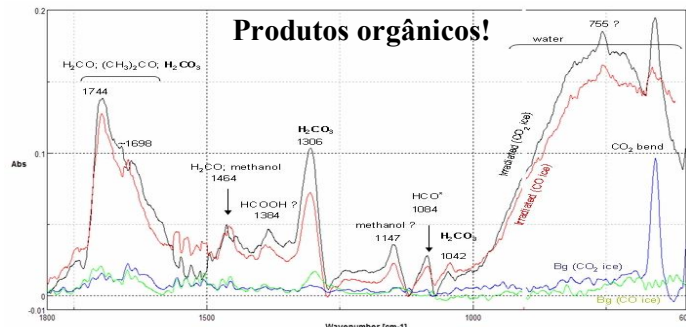
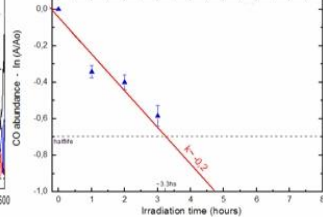
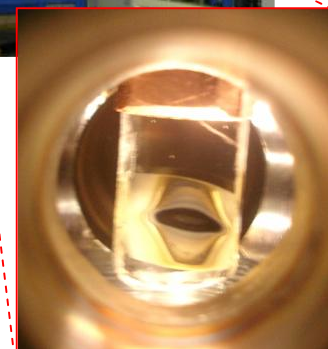
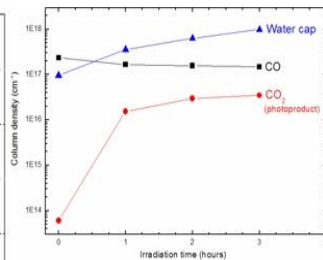
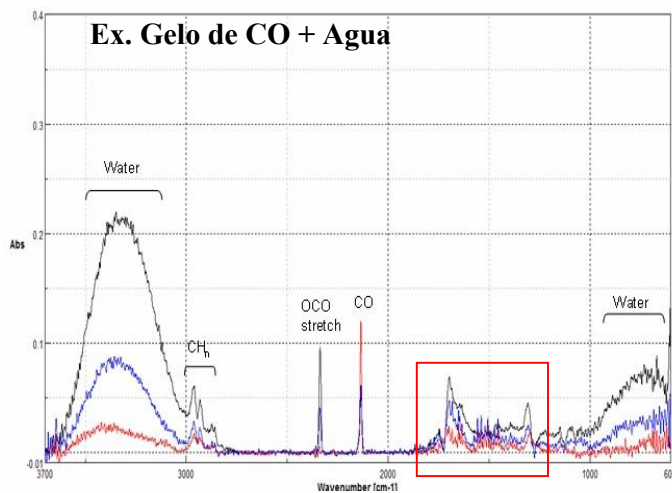
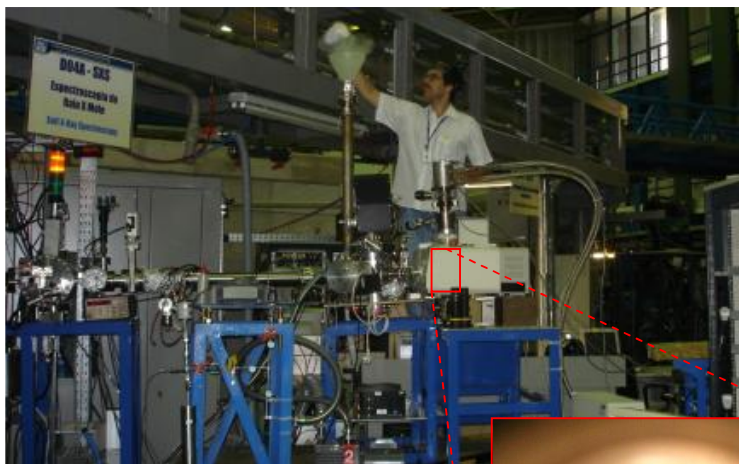
Para simular os agentes de ionização do meio interestelar, conseqüentemente produzir processos de fotólise (degradação por fótons) ou radiólise (degradação por íons/elétrons) nos gelos astrofísicos em geral são empregados:

- UV (lâmpada de H₂, Luz síncrotron)
- Raios X (Luz síncrotron)
- elétrons (canhão de elétrons)
- íons (fontes de íons, elementos radioativos ou aceleradores de partículas)

Exemplos de experimentos de fotólise em gelos astrofísicos:

1) Fotoquímica de gelos de CO e CO₂ dentro de nuvens moleculares simuladas

- Cryo-IR (NaCl; 12 K; 10⁻⁷ mbar)
- LNLS; SXS (white beam; 0.5-3 keV)
- $k, \sigma, \tau_{1/2}$



	Photon flux at soft X-ray range	Half life of CO	Half life of CO ₂
Experimental	2x10 ⁴ erg/cm ² s	3.4 hs	6.7 hs
Typical XDR	10 erg/cm ² s	~ 4 x 10 ³ hs	~ 7 x 10 ³ hs
Dense Cloud (AFLGL 2591)	10 ⁻² erg/cm ² s	~ 5 x 10 ³ years	~ 10 ⁴ years

2) Produção de aminoácidos a partir do processamento de gelos astrofísicos simulados

- Misturas: $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CH}_4$ ou $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2$
- UHV, Fonte de ionização (fótons, e-, íons)
- Monitoramento *in-situ*: FTIR
- Análise *ex-situ*: Cromatografia Líquida (HPLC) e gasosa (GC-MS)

A&A 457, 741–751 (2006)
DOI: 10.1051/0004-6361:20042018
© ESO 2006

Astronomy
&
Astrophysics

SCIENCE, Vol. 117

The effects of circularly polarized light on amino acid enantiomers produced by the UV irradiation of interstellar ice analogs

M. Nuevo^{1,2}, U. J. Meierhenrich^{3,4}, G. M. Muñoz Caro^{1,5}, E. Dartois¹, L. d'Hendecourt¹, D. Deboffle¹, G. Auger⁶, D. Blanco⁶, J.-H. Bredehöft³, and L. Nahon^{7,8,9}

A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions

Stanley L. Miller^{1, 2}
G. H. Jones Chemical Laboratory,
University of Chicago, Chicago, Illinois

Mon. Not. R. Astron. Soc. 384, 605–610 (2008)

doi:10.1111/j.1365-2966.2007.12687.x

Amino acids produced from the ultraviolet/extreme-ultraviolet irradiation of naphthalene in a $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ ice mixture

Y.-J. Chen,¹ M. Nuevo,^{1*} T.-S. Yih,¹ W.-H. Ip,² H.-S. Fung,³ C.-Y. Cheng,⁴ H.-R. Tsai⁴ and C.-Y. R. Wu⁵



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Advances in Space Research 36 (2005) 190–194

ADVANCES IN
SPACE
RESEARCH
(a COSPAR publication)

www.elsevier.com/locate/asr

NATURE | VOL 416 | 28 MARCH 2002

letters to nature

Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues

Max P. Bernstein[†], Jason P. Dworkin^{††}, Scott A. Sandford[†], George W. Cooper^{††} & Louis J. Allamandola[†]

Abiogenic photochemical synthesis on surface of meteorites and other small space bodies

Michael B. Simakov^{*}, Eugenia A. Kuzicheva

THE ASTROPHYSICAL JOURNAL, 660:911–918, 2007 May 1
© 2007 The American Astronomical Society. All rights reserved. Printed in U.S.A.

MECHANISMS OF AMINO ACID FORMATION IN INTERSTELLAR ICE ANALOGS

JAMIE E. ELSILA,^{1,2} JASON P. DWORIN,³ MAX P. BERNSTEIN,¹ MILDRED P. MARTIN,^{3,4} AND SCOTT A. SANDFORD¹

Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues

G. M. Muñoz Caro^{*}, U. J. Meierhenrich^{††}, W. A. Schutte^{*}, B. Barbier[†], A. Arcones Segovia[†], H. Rosenbauer[§], W. H.-P. Thiemann[†], A. Brack[†] & J. M. Greenberg^{*}

letters to nature

NATURE | VOL 416 | 28 MARCH 2002

$\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3:\text{CO}:\text{CO}_2 = 2:1:1:1$
12K irradiado por Lamp UV

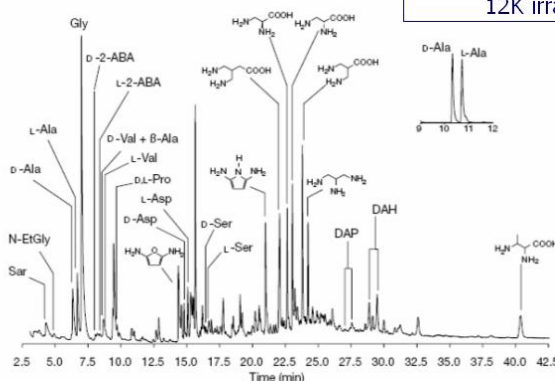
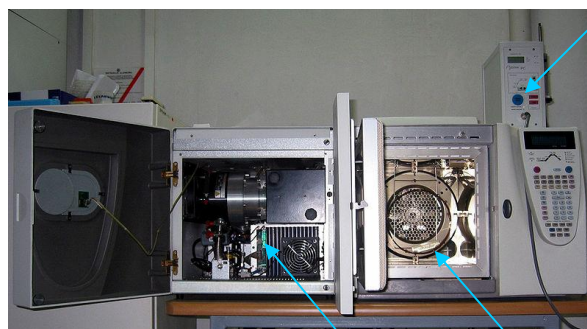


Figure 1 Gas chromatogram showing the amino acids and other compounds generated under simulated interstellar pre-cometary conditions. Data were obtained from analysis of the room temperature residue of photoprocessed interstellar medium ice analogue taken after 6 M HCl hydrolysis and derivatization (ECEE derivatives, Varian-Chrompack Chirasil-L-Val capillary column 12 m × 0.25 mm inner diameter, layer thickness 0.12 μm; splitless injection, 1.5 ml min⁻¹ constant flow of He carrier gas; oven temperature

programmed for 3 min at 70 °C, 5 °C min⁻¹, and 17.5 min at 180 °C; detection of total ion current with GC-MSD system Agilent 6890/5973). The inset shows the determination of alanine enantiomers in the above sample (Chirasil-L-Val 25 m, single ion monitoring for Ala-ECEE base peak at 116 a.m.u.). DAP, diaminpentanoic acid; DAH, diaminohecanoic acid; a.m.u., atomic mass units.

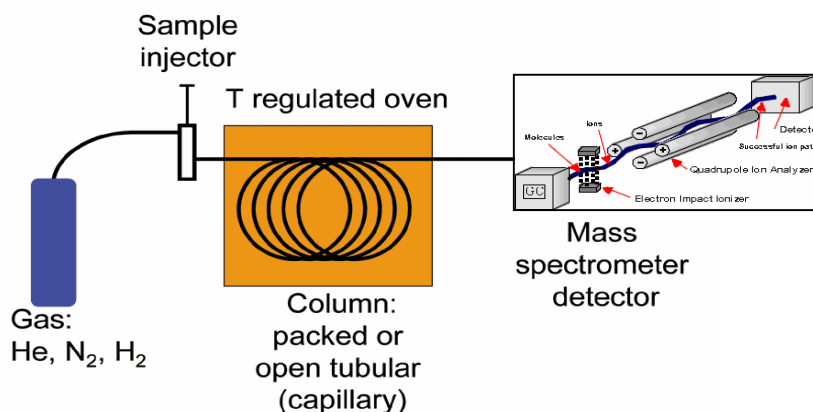
Como funciona um GC-MS?



Entrada da amostra

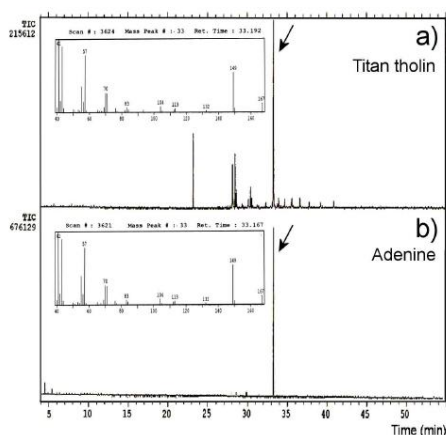
Espectrômetro de Massa do tipo quadrupolo

Coluna cromatográfica enrolada e pronta para ser aquecida



Ao passar pela coluna cromatográfica (que pode ser aquecida) certas espécies apresentam um tempo de retenção maior ou menor resultando numa separação química. Após esta etapa, a medida que os gases vão saindo da coluna cromatográfica, vão sendo introduzidos em um espectrômetro de massas que ira fragmenta-los e em seguida detectar seus fragmentos iônicos.

Dentro do espectrômetro de massas do tipo quadrupolo, após serem colidirem com elétrons (70 eV) as espécies moleculares recém chegadas da coluna cromatográfica são ionizadas. Os íons são acelerados na direção de um detector de íons e a medida que “voam” ate la são selcionados pela razaao massa/carga de cada um deles ao passarem numa região de campo elétrico e magnético variável (o quadrupolo). No final tem-se um espectro de massas dos fragmentos da espécie iônica que passou pela coluna cromatográfica num certo tempo t. Essa informação é então comparada com um banco de dados do espectrômetro permitindo a identificação precisa das espécies químicas introduzidas no aparelho..



Pilling et al. 2009, JPCA, 113, 11161

Figure 4: Total-ion current (TIC) chromatogram obtained after the derivatization process of the Titan tholin produced by soft X-rays (a) and adenine standard (b). The inset figures are the mass fragmentation of the sample and the adenine derivative at retention time of around 33.18 min (arrows).

OBS: Several GC-MS have left earth. Two were brought to [Mars](#) by the [Viking program](#).^[4] [Venera 11](#) and [12](#) and [Pioneer Venus](#) analysed the atmosphere of [Venus](#) with GC-MS.^[5] The [Huygens probe](#) of the [Cassini-Huygens](#) mission landed one GC-MS on [Saturn's](#) largest moon, [Titan](#).^[6] The material in the [comet 67P/Churyumov-Gerasimenko](#) will be analysed by the [Rosetta](#) mission with a chiral GC-MS in 2014.^[7]

Maiores detalhes em:

- http://www.unsolvedmysteries.oregonstate.edu/MS_05 Animação GC/MS
- http://www.chem.arizona.edu/massspec/example_html/examples.html Exemplos de espectros de Massas

Bancos de dados de gelos astrofísicos (FTIR)



- <http://www.strw.leidenuniv.nl/~lab/databases/databases%202007.htm>



- <http://www-691.gsfc.nasa.gov/cosmic.ice.lab/spectra.htm>



- <http://www.oact.inaf.it/weblab/dbindex.html#dbindex>



- <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/>



- <http://www.udfa.net/>

D.5 Catalise heteroenea TOF-MS/FTIR/GC-MS

E. Grupos de pesquisa na área de astroquímica experimental.

Estados Unidos

[The Ohio State University Astrophysical Chemistry Group](#)

[The Blake Group at Caltech](#)

[The Astrochemistry Lab at NASA Ames Research Center](#)

- PAHs, carbonaceous species, meteorites, cosmic dust, cryostat 10K, UV lamp, Cavity ring down spectroscopy, Photonic spectroscopy, TOF-MS, FTIR, TPD, GCMS.
- Spectral database for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their ions under astrophysical conditions.
- Advances in the understanding of the Infrared Emission Bands and Diffuse Interstellar Bands using PAHs and PAH-related materials.
- The identification of molecular species frozen in interstellar/pre-cometary ices.
- The recognition that a significant fraction of the carbon in the interstellar medium is carried by both microdiamonds and organic materials.
- The expansion of the types of molecules expected to be synthesized in interstellar and pre-cometary ices.
- The demonstration that many molecules of astrobiological importance can be made under relevant astrophysical conditions - Fotolise.
- The study of a variety of extraterrestrial materials, including various types of meteorites, cosmic dust, and sample returned to Earth from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft.

[CfA spectroscopy group](#)

[Goddard Space Flight Center Astrochemistry Laboratory](#)

Inglaterra

[Royal Society of Chemistry, astrophysical chemistry group](#)

[UCL Molecular Astrophysics Group](#) (London)

[UMIST Astrophysics group](#) (Manchester)

Alemanha

[Jena Laboratory Astrophysics Group](#)

[Cologne Laboratory Spectroscopy Group](#)

Holanda

[Leiden Molecular Astrophysics group](#)

Franca

[LAMAP at Université de Cergy-Pontoise](#)

[Atomas and Molecules Research Team at Observatoire de Paris](#)

[The Laboratoire de Physicochimie Moléculaire \(LPCM\) at University of Bordeaux 1](#)

[Laboratoire d'AstrOphysiquw de Grenoble \(LAOG\)](#)

[Laboratoire de Photophysique Moléculaire at University of Orsay](#)

[Astrochemistry group at Institute d'Astrophysique Spatiale at Université Paris-sud 11](#)

[Cold Universe Department at CESR\(Toulouse\)](#)

Réactions chimiques (Attachement électronique, Recombinaison ion-électron, Réactions ion-molécule, Réactions neutre-neutre)

Suíça

[Maier Group for Astrophysical Chemistry at University of Basel](#)

Brasil

[UNIVAP](#)

- Experimentos de gelos astrofísicos (UV, UHV, FTIR, GC-MS, Criostato 10K) em construção.

[PUC-Rio](#)

- Experimentos de gelos astrofísicos (acelerador Van de Graaff (H⁺, C⁺, N⁺, O⁺), PDMS, TOF-MS, criostato 10K).

- Câmara UHV+FTIR em construção.

[UFRJ/LNLS](#)

- Experimentos de gelos astrofísicos PSID, TOF-MS, Luz síncrotron (UVV, raios X), canhão de elétrons (laquis/UFRJ).

- Experimentos fase gasosa via TOF-MS, canhão de elétrons (LIFE/UFRJ), impacto de íons leves (LACAM/UFRJ), fotoionização e fotodissociação (LNLS)