

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Aerospaziale

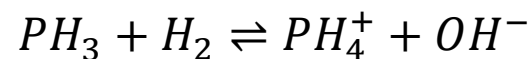
***Relazione per la prova finale  
«Fosfina su Venere, verifica analitica  
delle rilevazioni e ipotesi  
sull'origine»***

Tutor universitario: Prof. Bertani Roberta

Laureando: *Sambo Mattia,*  
*Matricola 1227534*

Padova, 25/11/2022

La fosfina o triidruro di fosforo,  $\text{PH}_3$ , è un gas incolore e inodore, altamente tossico e infiammabile, possiede una struttura piramidale, è poco solubile in acqua e presenta un comportamento basico con una costante di equilibrio molto bassa.

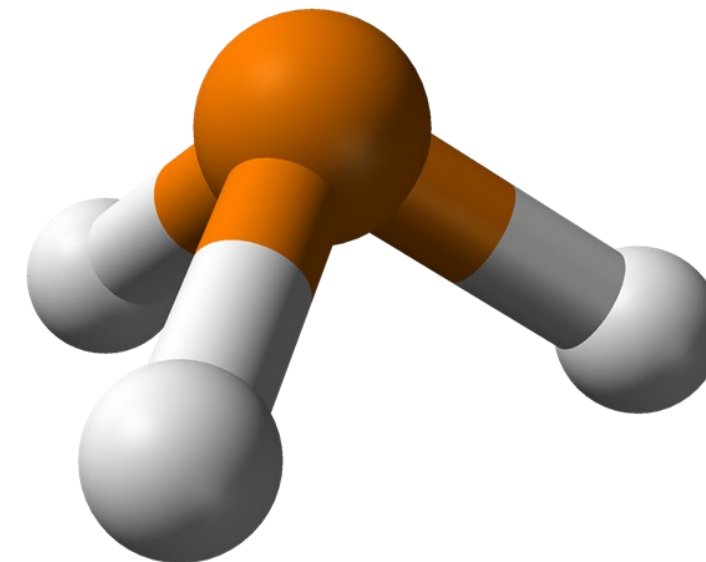


La lunghezza del legame P-H è 1.42 Å, gli angoli del legame H-P-H sono 93.5° e il momento di dipolo è 0.58 D.

Sulla terra viene usata come insetticida tramite fumigazione.

Viene anche utilizzata come biomarcatore nello studio delle atmosfere dei pianeti, in quanto è il prodotto di alcuni processi metabolici di microorganismi anaerobici sottoforma di reazioni di ossido-riduzione.

Le rilevazioni solitamente vengono effettuate attraverso radiotelescopi che osservano lo spettro di assorbimento unico della molecola.



Fosfina (Wikipedia)

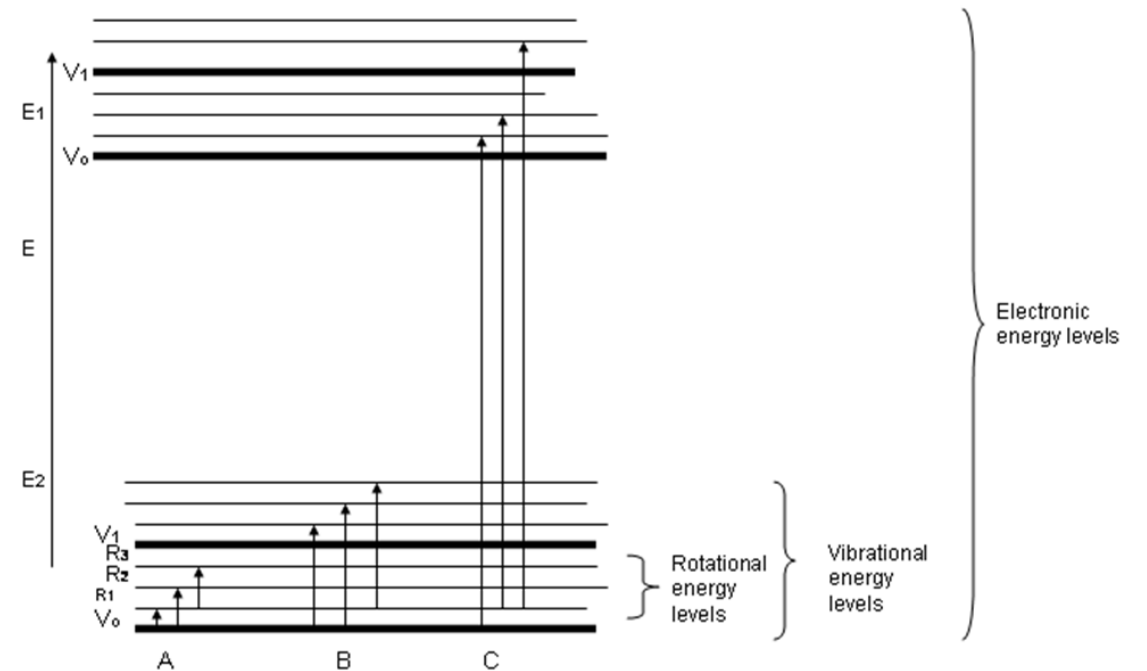
<input type="checkbox"/> Descrizione del processo di assorbimento delle radiazioni da parte delle molecole.....	4
<input type="checkbox"/> Definizione di rotatori rigidi.....	6
<input type="checkbox"/> Calcolo analitico della frequenza di osservazione della fosfina.....	7
<input type="checkbox"/> Tossicità della fosfina per organismi che metabolizzano l'ossigeno.....	11
<input type="checkbox"/> Meccanismi di produzione della fosfina sulla Terra e ipotesi di generazione abiotica su Venere.....	12
<input type="checkbox"/> Possibili forme di vita in grado di produrre la fosfina su Venere.....	14
<input type="checkbox"/> Conclusioni.....	15
<input type="checkbox"/> Bibliografia e sitografia.....	16

In generale l'assorbimento delle radiazioni avviene attraverso tre processi:

-Transizione rotazionale: l'assorbimento della radiazione porta ad un aumento del momento angolare della molecola. Le transizioni rotazionali permesse sono quelle con  $\Delta J = \pm 1$  dove  $J$  è il numero quantico rotazionale.

-Transizione vibrazionale: comporta un aumento dell'ampiezza dell'oscillazione delle distanze interatomiche e degli angoli di legame degli atomi delle molecole.

-Transizione elettronica: coinvolge gli elettroni degli atomi delle molecole che vengono portati ad un livello energetico più alto.



Livelli energetici delle transizioni (Chimicamo)

Ogni tipo di transizione richiede quantità di energia secondo la legge:

$$E = h\nu$$

dove  $h$  è la costante di Planck e  $\nu$  la frequenza.

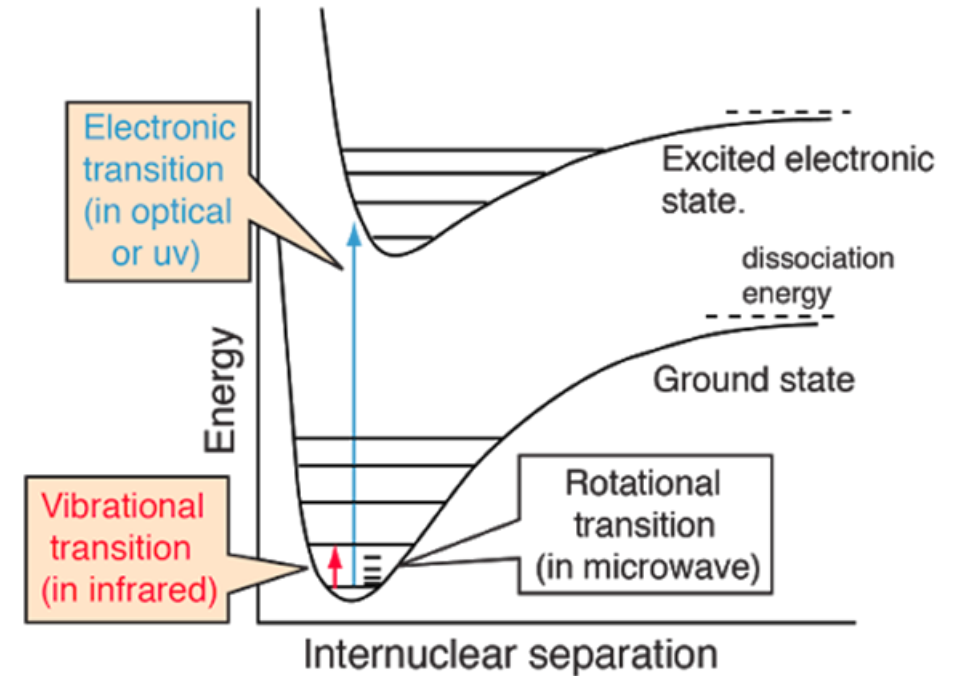
I livelli energetici possono essere classificati nel seguente ordine:

Elettronico > Vibrazionale > Rotazionale.

-Le transizioni elettroniche avvengono per lunghezze d'onda  $\lambda = 400nm - 10nm$ ;

-Le transizioni vibrazionali per  $\lambda = 1mm - 700nm$ ;

-Le transizioni rotazionali per  $\lambda = 10cm - 1mm$ .



I 3 tipi i transizione (hyperphysics)

Possiamo approssimare le molecole a rotatori rigidi.

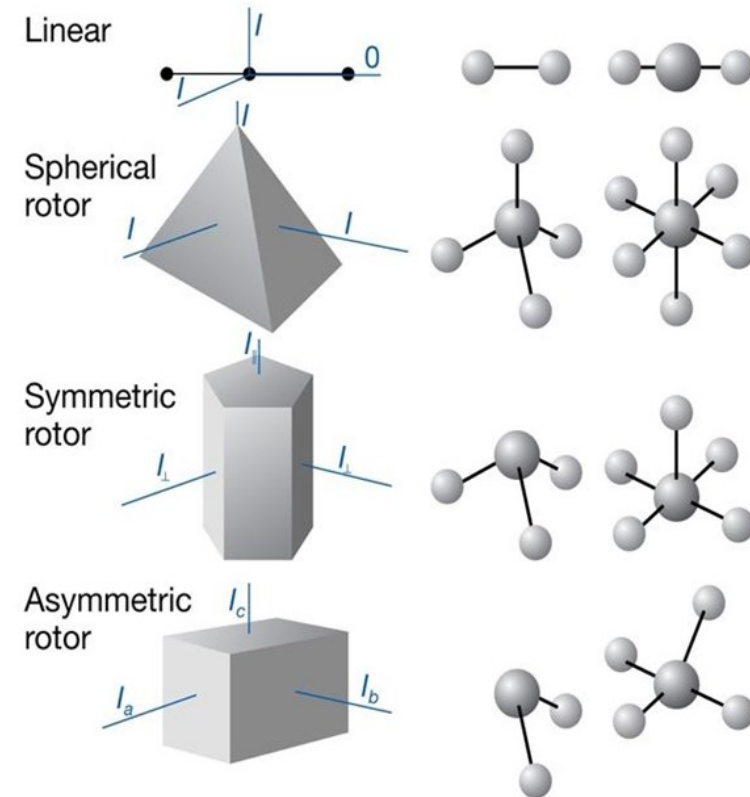
I rotatori sono classificati per i valori dei momenti di inerzia e, detti  $I_a I_b I_c$  gli assi principali di inerzia, avremo:

-Rotatori lineari: le molecole lineari hanno momenti d'inerzia definiti da  $I_b = I_c$  e  $I_a \approx 0$ ;

-Rotatori sferici: i tre momenti di inerzia hanno lo stesso valore  $I_a = I_b = I_c$ ;

-Rotatori simmetrici: hanno due momenti di inerzia con lo stesso valore  $I_a = I_b$  o  $I_b = I_c$ . Questo insieme di molecole si divide in due classi, i rotatori simmetrici oblati, quando  $I_a = I_b > I_c$  e rotatori simmetrici prolatti, quando  $I_a = I_b < I_c$ ;

-Rotatori asimmetrici: i tre momenti d'inerzia hanno valori diversi.



I 4 tipi di rotatore (Puzzarini, 2013)

Un corpo rigido libero di ruotare intorno ai tre assi ha energia rotazionale totale:

$$E = \frac{1}{2}I_a\omega_a^2 + \frac{1}{2}I_b\omega_b^2 + \frac{1}{2}I_c\omega_c^2$$

L'equazione dell'energia in funzione del momento angolare  $J_* = I_*\omega_*$  rispetto ad ogni asse diventa:

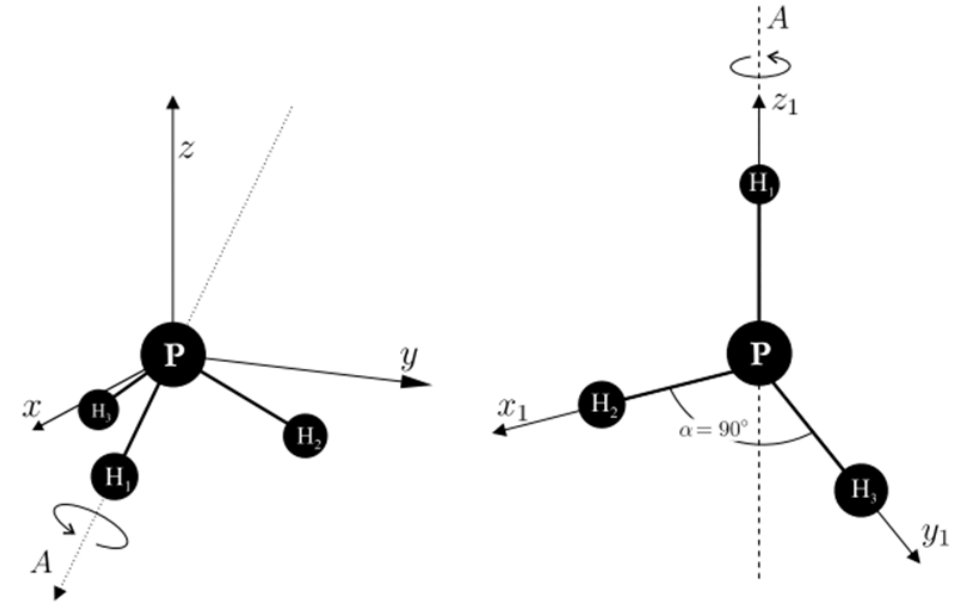
$$E = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

Definendo  $I_a = I_b = I_{ab}$ , possiamo riscrivere l'espressione dell'energia come:

$$E = \frac{J_a^2 + J_b^2}{2I_{ab}} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

L'espressione dell'energia diventa quindi:

$$E = \frac{J^2 - J_c^2}{2I_{ab}} + \frac{J_c^2}{2I_c} = \frac{J^2}{2I_{ab}} + \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_{ab}}\right) \cdot J_c^2$$



Rappresentazione della fosfina come rotatore (LibreTexts)

Il risultato ottenuto dalla meccanica classica va ora quantizzato e corretto considerando che l'operatore di Laplace nell'armonica sferica  $SO_3$  ha il proprio stato energetico pari a  $J(J + 1)$ :

$$J^2 \rightarrow J(J + 1)\hbar^2 \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Dove  $\hbar$  è la costante di Dirac corrisponde a  $\frac{h}{2\pi}$

Sostituiamo poi  $J_c$ , poiché quantizzata, con la quantità  $Kh$  e porremo  $A_e = \frac{\hbar^2}{2I_c}$  e  $B_e = \frac{\hbar^2}{2I_{ab}}$ ;

Con i rotatori simmetrici però, oltre alla costante di rotazione che si riferisce all'asse unico, deve essere introdotto un numero quantico aggiuntivo per descrivere i livelli di energia rotazionale della cima simmetrica.

Considerando poi l'elasticità dei legami delle cime simmetriche, dovremo aggiungere dei termini di accoppiamento centrifugo, da cui otterremo l'espressione dell'energia quantizzata:

$$E_{(J,K)}(\text{cm}^{-1}) = B_e J(J + 1) - D_{eJ} J^2 (J + 1)^2 + (A_e - B_e) K^2 - D_{ek} K^4 - D_{ejk} J(J + 1) K^2$$

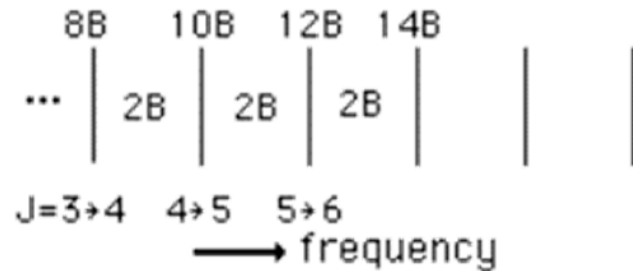
La regola fondamentale di selezione per le transizioni rotazionali pure è che la molecola abbia un momento di dipolo permanente.

Per i rotori simmetrici, poiché la luce non è in grado di accelerare la rotazione intorno al loro asse di simmetria,  $\Delta K = 0$ .

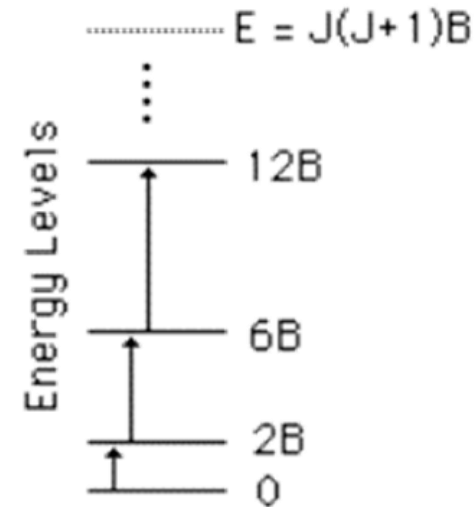
Applicando le regole di selezione descritte all'espressione dell'energia, si possono calcolare le frequenze di assorbimento:

$$E = h\nu = 2B_e(J + 1) - 4D_{ej}(J + 1)^2$$

Lo spettro risulta essere suddiviso da una serie di righe di frequenze successive tutte separate di  $2B$ .



Distanza dei livelli energetici in funzione della frequenza (hyperphysics)



Distanza dei livelli energetici in funzione della costante rotazionale (hyperphysics)

La fosfina ha una costante rotazionale  $B_e$ , e termine di distorsione centrifuga  $D_{ej}$  pari a:

$$B_e = 8.844486157726 \cdot 10^{-23} \text{ J}$$

$$D_{ej} = 2.608280062192 \cdot 10^{-27} \text{ J}$$

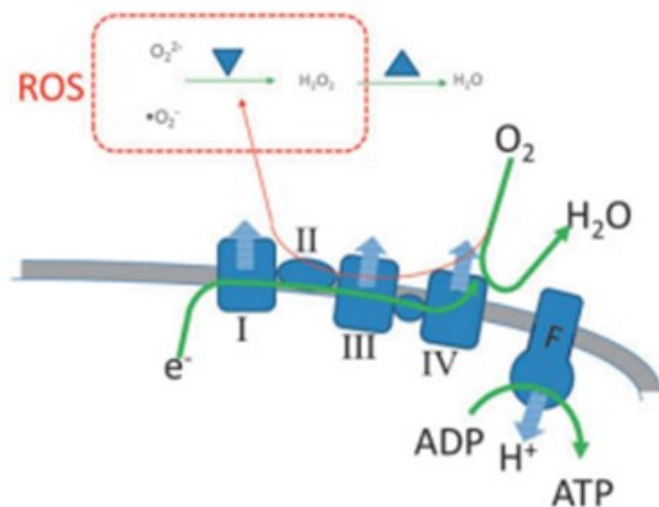
Calcolando:

$$\Delta E = h\nu = 2B_e(J + 1) - 4D_{ej}(J + 1)^2$$

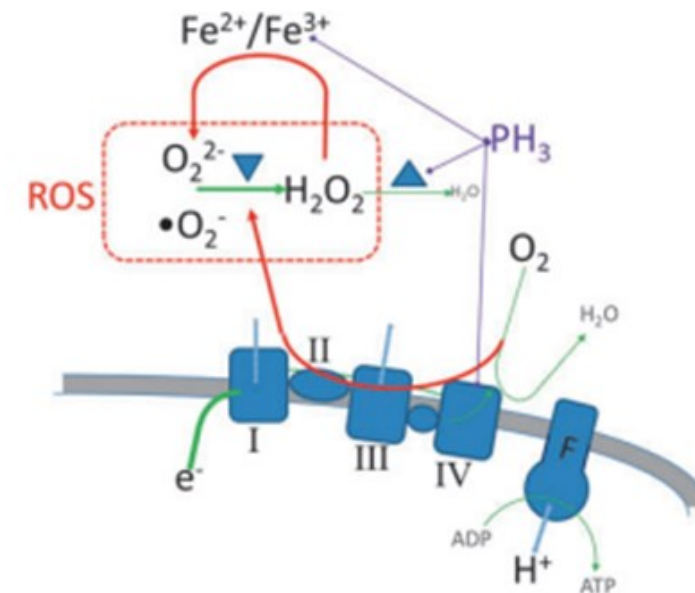
Con  $J = 0$

Si ottiene:

$$\nu = \frac{2B_e(J + 1) - 4D_{ej}(J + 1)^2}{h} = 266.9444875 \text{ GHz}$$

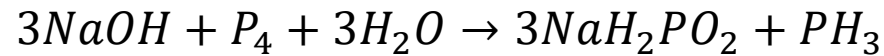
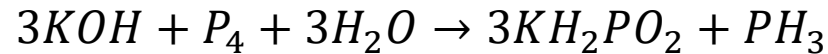


La respirazione normale, dove gli elettroni del metabolismo arrivano fino al citocromo-c ossidasi (IV) e, reagendo con l'ossigeno, lo riducono formando  $H_2O$ . Basse quantità di elettroni comportano la nascita di ROS, che però vengono convertiti dal superossido dismutasi in  $H_2O_2$ , meno tossico. La catalasi poi lo converte in  $H_2O$ . I protoni che fuoriescono dai mitocondri permettono la sintesi dell'ATP. (Baines *et al.*, 2019)



Gli effetti della fosfina: il blocco del citocromo-c ossidasi comporta la riduzione del flusso di elettroni convertiti in  $H_2O$  e l'aumento della produzione di ROS. Si riduce anche il flusso di protoni e quindi si blocca la generazione dell'ATP. Si blocca poi la catalasi, fermando la conversione del  $H_2O_2$  in acqua. Infine la fosfina può anche catalizzare le reazioni di Fenton del  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , che porta alla conversione di una quantità di  $H_2O_2$  in più reattivi ioni superossidi e perossidi. (Baines *et al.*, 2019)

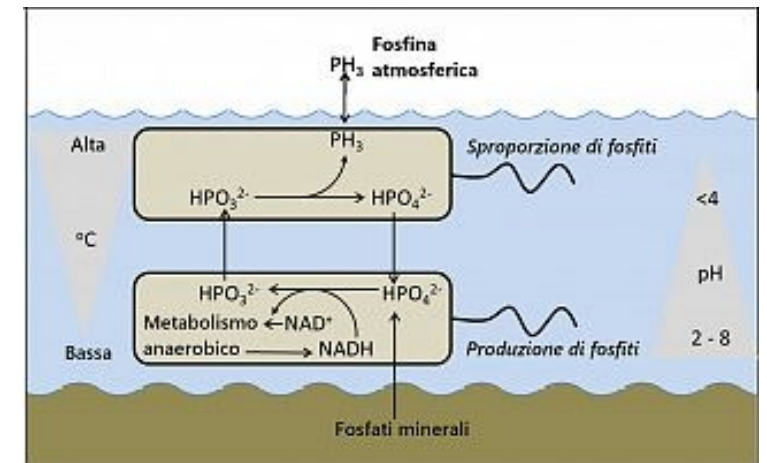
**Artificialmente:** La fosfina sulla terra viene prodotta industrialmente facendo reagire fosforo bianco con l'idrossido di potassio o di sodio, secondo le reazioni:



Nei laboratori invece viene sintetizzata attraverso una reazione di sproporzione dell'acido fosforoso, ad una temperatura di circa 200°C, secondo la reazione:

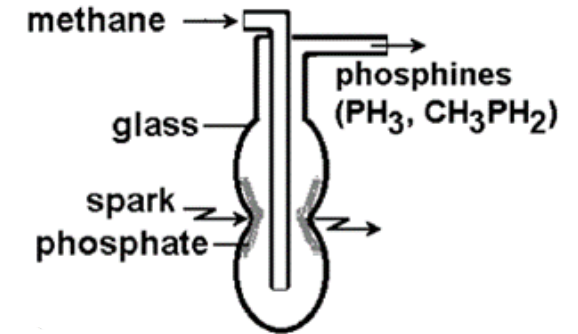


**Naturalmente:** In natura essa ha un ruolo importante nel ciclo del fosforo e viene principalmente prodotta dalle riduzioni e sproporzioni parziali dei fosfati presenti nella materia organica in decomposizione. Il riducente più probabile è il nicotinammide adenina dinucleotide (NADH), in ambienti caldi e acidi.



Ciclo biologico della fosfina (Genovese, 2019)

**Fulmini:** La scarica elettrica prodotta da un fulmine può attivare la riduzione del fosfato attraverso il metano in fosfina e metilfosfina.  
Su Venere la zona più interessata alla produzione di fosfina attraverso questa reazione sarebbe la troposfera (0-65Km).

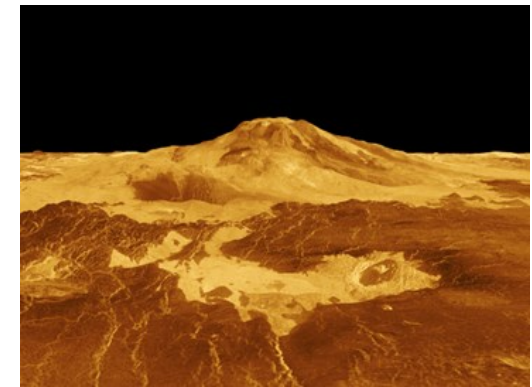


Esperimento: produzione della fosfina attraverso la simulazione di un fulmine  
(Glindeman *et al*, 2004)

**Vulcanesimo:** La produzione della fosfina avverrebbe secondo questo processo:  
Il fosforo presente in soluzione ferrosa raggiungerà la superficie sottoforma di magma, sarà poi frammentato e sollevato con l'eruzione fino a 35Km, per poter reagire con l'acido solforico presente nelle nuvole e creare la fosfina.

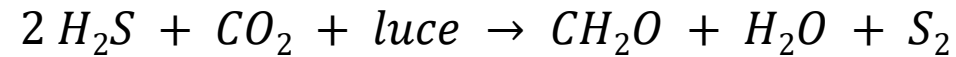
Si può stimare il rateo di eruzione vulcanica con la formula: 
$$R_P = \frac{M_{PH_3}}{t_{PH_3}}$$

Dove  $M_{PH_3}$  è la massa di fosfina osservata tra 53-61Km, mentre  $t_{PH_3}$  è la durata di vita fotochimica della fosfina alla stessa quota.



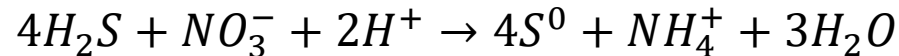
Vulcano Maat Mons (Wikipedia)

L'atmosfera venusiana contiene una grande quantità di zolfo elementare sottoforma di cicloottazolfo ( $S_8$ ). La maggior parte di esso è situato nella zona dell'atmosfera che ricopre l'aerosol presente nello strato di nuvole più basso, il quale sarebbe in realtà una specie di microrganismi che sfrutta lo zolfo elementare per una fotosintesi anaerobica:

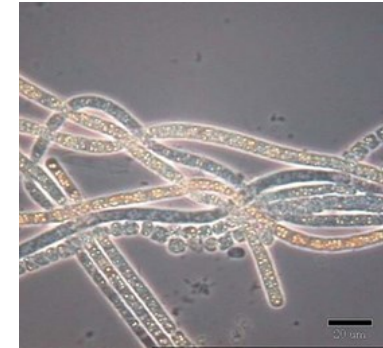


Lo zolfo ossidato poi verrà ridotto da solfobatteri, i cui principali tipi sono:

- I *Beggiatoa*, che utilizzano l'acido solfidrico ( $H_2S$ ) come fonte di energia, ossidandolo in presenza di acqua e zolfo elementare, secondo la reazione:



- I *Thiobacillus thiooxidans*, che invece ossidano lo zolfo elementare in presenza di acqua attraverso l'enzima *sulfide:chinone reductasi*, generando acido solforico ( $H_2SO_4$ ).



Beggiatoa (Schauder, 1997)



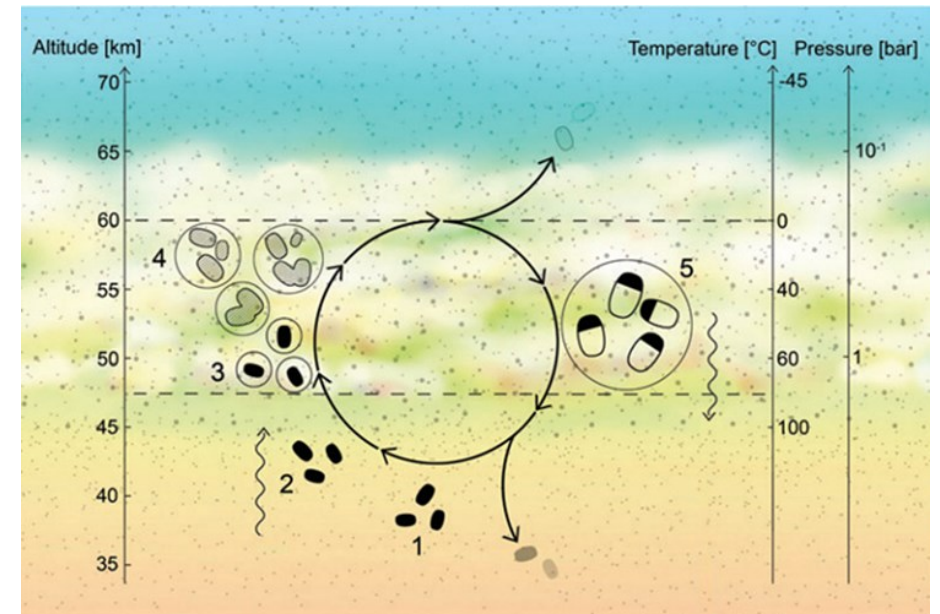
Thiobacillus thiooxidans  
(Khan et al., 2012)

A favore di questa teoria ci sono diversi fatti:

- Il ciclo è sufficientemente energetico per garantire una biosfera permanente su Venere;
- Più della metà della radiazione UV che riceve l'atmosfera venusiana è assorbita da fenomeni sconosciuti;
- Periodi di buio molto ridotti dati dalla super-rotazione dell'atmosfera di Venere, ottimali per la fotosintesi di questi microorganismi;
- La possibilità che i batteri durante la fase di discesa verso la superficie si secchino, formando spore che poi ritornerebbero nella fascia delle nuvole attraverso onde gravitazionali.

Tuttavia, alla luce della correzione al ribasso della quantità stimata di fosfina su Venere, allo stato attuale delle ricerche, ogni possibile speculazione sulle plausibili forme di vita risulta priva di una verifica oggettiva.

Ciononostante, le misure originali mi hanno permesso di applicare le formule dell'assorbimento delle radiazioni su un caso reale e analizzare le possibili fonti di produzione di questa molecola su altri pianeti, potendole eventualmente considerare nello studio futuro di altre atmosfere, diverse da quella venusiana.



Schema del possibile ciclo di vita (Seager et al.,2020)

- Schulze-Makuch D., “The Case (or Not) for Life in the Venusian Clouds”. *Life* 2021
- Snellen I. A. G., Guzman-Ramirez L., Hogerheijde M. R., Hygate A. P. S., van der Tak F. F. S., “Re-analysis of the 267 GHz ALMA observations of Venus No statistically significant detection of phosphine”. *Astronomy & Astrophysics* 2020
- Encrenaz T., Greathouse T. K., Marcq E., Widemann T., Bézard B., Fouchet T., Giles R., Sagawa H., Greaves J., Sousa-Silva C., “A stringent upper limit of the PH<sub>3</sub> abundance at the cloud top of Venus”. *Astronomy & Astrophysics* 2020
- Yurchenko S. N., Carvajal M., Thiel W., Jensen P., “Ab initio dipole moment and theoretical rovibrational intensities in the electronic ground state of PH<sub>3</sub>”. *Elsevier* 2006
- Bains W., Petkowski J., Sousa-Silva C., Seager S., “Trivalent phosphorus and phosphines as components of biochemistry in anoxic environments”. *Astrobiology* 2019
- Glindemann D., Edwards M., Schrems O., “Phosphine and methylphosphine production by simulated lightning—a study for the volatile phosphorus cycle and cloud formation in the earth atmosphere”. *Elsevier* 2004
- Holger S.P. Müller, “Spectroscopic parameters of phosphine, PH<sub>3</sub>, in its ground vibrational state”. *Arxiv* 2013
- Bains W., Shorttle O., Ranjan S., Rimmer P. B., Petkowski J. J., Greaves J. S., Seager S., “Constraints on the Production of Phosphine by Venusian Volcanoes”. *Universe* 2022
- <https://it.wikipedia.org>
- <https://chem.libretexts.org>
- [http://web.gps.caltech.edu/~gab/ch21b/docs/Ch21b\\_Lecture06\\_2018.pdf](http://web.gps.caltech.edu/~gab/ch21b/docs/Ch21b_Lecture06_2018.pdf)
- <https://www.chimicamo.org/>