

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN ASTRONOMIA



Fosfina e altri biomarcatori negli esopianeti

Relatore:

Ch.mo Prof. Sergio Ortolani

Candidato:

Flavio Turrini

n° matricola 1147030

correlatore:

Ch.mo Prof. Giuseppe Galletta

anno accademico 2020/2021

indice

Abstract

iii

1. Biomarcatori negli esopianeti

1.1 Condizioni per lo sviluppo della vita

1.2 Il problema dell'abitabilità di un pianeta

1.3 Cosa definiamo come biomarcatore

1.4 Categorie di biomarcatori

1.5 Biomarcatori gassosi

1.5.1 ossigeno (O_2)

1.5.2 ozono(O_3)

1.5.3 Falsi positivi per l' O_2/O_3

1.5.4 metano (CH_4)

1.5.5 protossido di azoto (N_2O)

1.6 Metodi per determinare le potenzialità di un biomarcatore.

1.6.1 squilibrio chimico

1.6.2 applicazioni della *network theory* ai biomarcatori (vedere walker et al.

2018)

1.7 Studiare forme di vita sconosciute su pianeti sconosciuti: un approccio

Bayesiano

2. La fosfina come biomarcatore

2.1 La molecola della fosfina

2.2 Struttura e proprietà

2.3 Breve panoramica delle osservazioni della fosfina in astronomia

2.4 Generatori e assorbitori di fosfina

2.4.1 Emissioni di fosfina sulla Terra

2.4.2 Produzione biologica della fosfina

2.4.3 La chimica della fosfina nell'atmosfera terrestre

2.5 Proprietà della fosfina come biomarcatore

2.5.1 Rilevazioni della fosfina nelle atmosfere degli esopianeti

2.5.2 Quantità di fosfina richiesta per la rilevazione attraverso spettroscopia a trasmissione

2.5.3 Quantità di fosfina richiesta per la rilevazione con spettroscopia a emissione

2.5.4 Flussi di fosfina richiesti per la rilevazione

2.5.5 Distinguibilità spettrale della fosfina

2.5.6 Falsi positivi della fosfina

2.5.7 Sproporzione tra fosfati e fosfiti

2.5.8 Fulmini

2.5.9 Vulcanismo

2.5.10 Consegna esogena

2.6 Conclusioni: la plausibilità dell'utilizzo della fosfina come biomarcatore.

3. Le osservazioni di fosfina su Venere

3.1 Le condizioni estreme di Venere

3.2 La possibile presenza di Fosfina nelle nuvole di Venere

3.2.1 Le rilevazioni della Fosfina su Venere

ppq= parti per quadrilione

ppm = parti per milione

ppb = parti per miliardo

abstract

Negli anni a venire i nuovi telescopi, come ad esempio il James Webb Space Telescope (JWST), forniranno grandi opportunità per lo studio degli esopianeti e in particolare del loro grado di abitabilità.

Sulla Terra è stato visto come, attraverso prodotti gassosi e fenomeni di *scattering*, l'attività biologica lasci la sua impronta nelle analisi spettroscopiche.

Per riuscire a capire cosa possa essere un indicatore della presenza di vita è necessario prima di tutto cercare di darne una definizione quanto più rigorosa possibile, catalogare i diversi tipi di biomarcatori e capirne le potenzialità così come i fenomeni che potrebbero indurre a falsi risultati.

Iniziando dal capire cosa si intende per biomarcatore e in quali condizioni potrebbe formarsi la vita, nel primo capitolo andrò ad analizzare i diversi tipi di biomarcatori gassosi per vedere infine metodi efficaci per stabilirne le potenzialità. Nel secondo capitolo analizzo la possibilità dell'utilizzo della Fosfina come biomarcatore basandomi sullo studio compiuto da Sousa-Silva et al. (2020a). Nel terzo capitolo infine riassumo lo stato delle recenti osservazioni che sono state fatte della Fosfina su Venere.

1. Biomarcatori negli esopianeti

1.1 condizioni essenziali per lo sviluppo della vita

Sebbene la nostra conoscenza del fenomeno della vita e degli organismi biologici sia limitata al nostro pianeta, possiamo affidarci all'universalità delle leggi della fisica e della chimica per determinare quali siano le condizioni necessarie alla presenza di vita su altri pianeti. Sono state individuate infatti tre componenti essenziali alla vita da Schwieterman et al. (2018a):

1. Una fonte di energia per consentire le reazioni metaboliche
2. Un solvente liquido per mediare queste reazioni
3. Una serie di nutrienti per permettere il generarsi di biomassa e per produrre enzimi che catalizzano le reazioni

dagli studi condotti il liquido più plausibile è l'acqua, sia per la sua abbondanza e sia per le sue proprietà fisico-chimiche.

Una delle proprietà più importanti dell'acqua allo stato liquido è quella di essere in grado di agire come solvente per le molecole polari. Tuttavia gode di molte altre notevoli proprietà negli organismi viventi: gioca un ruolo essenziale nel ripiegamento delle proteine, fornisce il legame col substrato proteico, agisce sugli enzimi, sul trasporto rapido dei protoni nelle soluzioni acquose e mantiene la stabilità strutturale delle proteine e del DNA/RNA. Inoltre, a basse temperature e pressioni vicine a 1 bar la formazione di ghiacci che vanno verso la superficie mantiene la massa sottostante allo stato liquido conservando le sue funzioni.

La chimica del carbonio inoltre è favorita come una base per la biomassa sia perché il carbonio ha una grande abbondanza cosmica sia perché ha la capacità di formare molecole estremamente complesse, e sebbene ci possano essere sistemi biologici che non si basano sul carbonio questa possibilità richiede ulteriori studi per essere confermata e non è favorita dal punto di vista energetico (per esempio, nel caso del silicio).

Una delle caratteristiche più importanti degli esseri viventi è la loro capacità di evolversi per adattarsi all'ambiente. Questo aspetto richiede l'utilizzo di molecole

complesse la cui esistenza è preclusa in ambienti dalle condizioni ambientali estreme, anche se gli esatti confini di queste condizioni non sono ancora stati definiti.

Quando si cerca la vita negli esopianeti è però sempre bene avere in mente i limiti delle nostre definizioni di vita, visto che possiamo basarci quasi unicamente sul nostro pianeta per studiarla e visto che nel corso degli anni ne sono state date talmente tante definizioni da rendere chiaro il fatto che siamo ben lontani da un consenso unanime sull'argomento. Proprio da questa ambiguità deriva la difficoltà nel capire quali siano i biomarcatori da utilizzare.

Affinché la scienza dei biomarcatori si evolva è necessario che sviluppi predizioni quantitative basandosi sull'ipotesi che la vita sia o meno presente in un dato ambiente (Walker et al.2018).

In questo senso lo studio di Walker et al. (2018) va nella giusta direzione, in quanto, col suo studio del *Bayesian Framework*, un approccio Bayesiano applicato allo studio della vita negli esopianeti, si pone l'obiettivo di sviluppare un metodo che sia quanto più slegato dalla nostra definizione di vita e che si concentri su quello che è effettivamente osservabile e su quello che possiamo capire da questi osservabili basandoci su quello che sappiamo dei processi biologici e non.

1.2 il problema dell'abitabilità di un pianeta

Una discussione esaustiva sulla questione dell'abitabilità deve necessariamente prendere in considerazione aspetti quali: la dinamica atmosferica, effetti dei gas serra, tettonica planetaria, stabilità orbitale, la possibilità di analisi di questi effetti da parte degli osservatori dalla Terra e altri aspetti. L'analisi di tutti questi aspetti va oltre gli scopi di questa tesi. Nonostante questo, una breve analisi del concetto di abitabilità è necessario quando si vanno a studiare i diversi biomarcatori. Nell'articolo di Schwieterman et al. (2018) si definisce abitabile un pianeta quando è in grado di ospitare acqua liquida sulla superficie. Un'altra definizione, tratta da Cockell (2016)

considera abitabile un pianeta quando è in grado di supportare la vita di almeno un organismo. Tenendo però in considerazione la prima definizione per questo capitolo, ci rendiamo conto che ci sono diversi tipi di composizioni atmosferiche che potrebbero raggiungere questo scopo, ad esempio atmosfere dominate dal H_2 , oppure da N_2 o CO_2 .

Sempre in quest'ottica, andiamo a considerare abitabili i pianeti che risiedono nella cosiddetta *Habitable Zone (HZ)*, ossia la distanza di un pianeta dalla stella alla quale è possibile che si mantenga acqua liquida in superficie. Questa definizione può permettere una rapida identificazione dell'abitabilità di un pianeta quando gli osservabili come il semiasse maggiore dell'orbita di un pianeta e la luminosità della stella siano ottenibili con relativa facilità.

La più comune definizione di pianeta abitabile considera un pianeta con un'atmosfera del tipo N_2 - CO_2 - H_2O , con un ciclo di silicato di carbonato che agisce come termostato, come si suppone essere sulla Terra. In questa concezione, la temperatura planetaria è principalmente controllata dall'assorbimento *dei* gas serra tramite la CO_2 , l' H_2O e l'albedo del pianeta che è il risultato di una combinazione tra: la massa atmosferica e la sua composizione, la copertura delle nuvole e la loro composizione, l'albedo superficiale e la temperatura della stella.

In ogni caso, un pianeta abitabile deve possedere acqua liquida e almeno un gas serra non condensabile, sufficiente a riscaldare la superficie. In definitiva la presenza del pianeta nella HZ è una condizione necessaria ma non sufficiente per l'abitabilità. Si esclude per ora l'ipotesi di vita in un oceano riscaldato dall'interno o in falde acquifere nel sottosuolo. È necessario andare anche a considerare il tipo di stella del sistema, in quanto è necessario che la stella abbia un tempo di vita abbastanza lungo da permettere il formarsi di biosfere simili alla Terra, il che si pensa richiedere centinaia di milioni di anni. Se quindi il tempo di vita della stella è minore, è difficile che il pianeta sviluppi dei biomarcatori.

La conferma dell'abitabilità di un pianeta tuttavia necessita di analisi ulteriori che vanno oltre la determinazione della posizione del pianeta nella HZ.

La più semplice conferma dell'abitabilità di un pianeta sarebbe comunque la rilevazione di acqua liquida in superficie.

Concettualmente possiamo mettere i marcatori spettrali dell'abitabilità nelle stesse macro categorie dei biomarcatori degli esopianeti: gassosi, di superficie e temporali. Il vapore d'acqua e l'anidride carbonica sarebbero i marcatori gassosi, l'eterogeneità dei continenti e degli oceani sarebbero marcatori di superficie mentre le variazioni nella copertura delle nuvole e gas vulcanici transienti sono esempi di marcatori temporali dell'atmosfera che potrebbero essere collegati all'abitabilità.

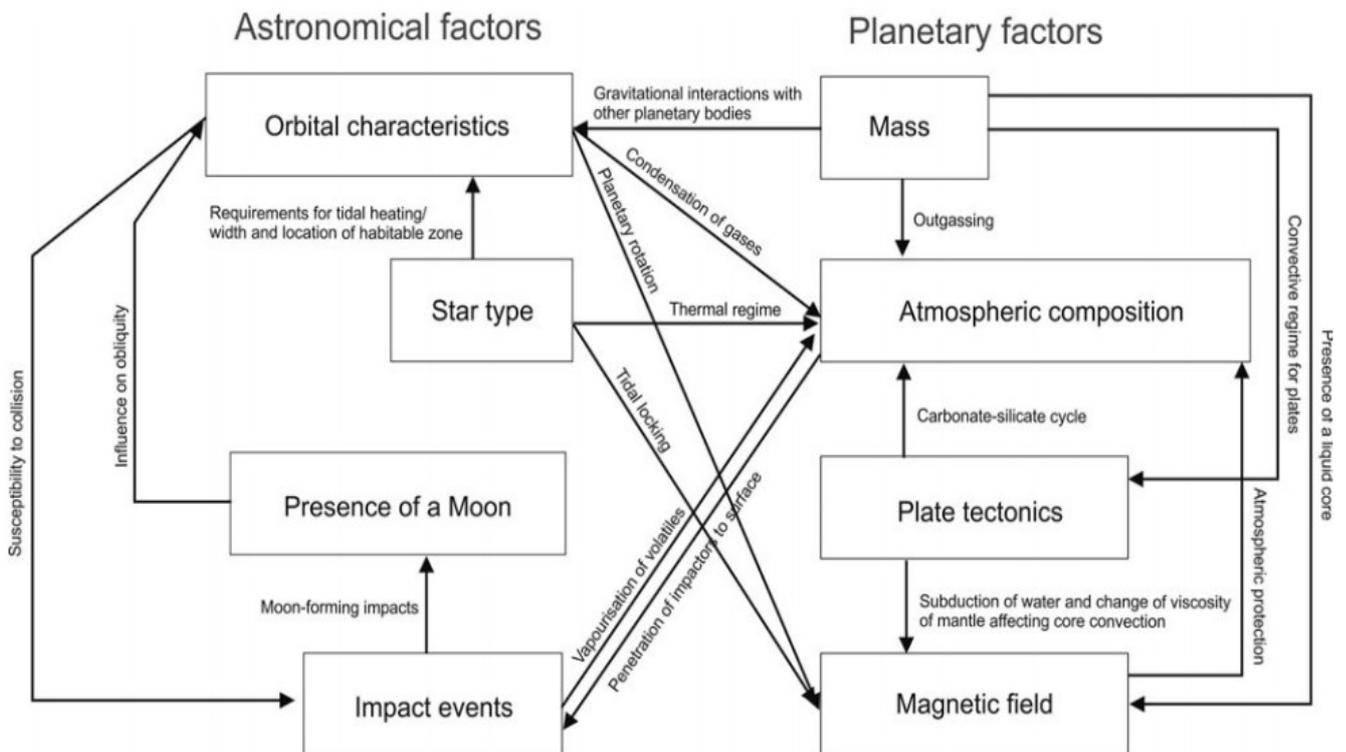


Figura 2

Fattori che influenzano la presenza di acqua sulla superficie di un pianeta, quindi che ne determinano l'abitabilità. Figura da (Cockell et al. 2016)

1.3 Cosa definiamo come biomarcatore

In Des Marais and Walter (1999) e Des Marais et al. (2008) un biomarcatore è definito come: “un oggetto, sostanza e/o *pattern* che sia spiegabile solo con la presenza di un agente biologico”. Solitamente un biomarcatore viene rilevato attraverso un’analisi spettroscopica, o più di una, che ha comunque un’intrinseca incertezza e una varietà di possibili spiegazioni.

Ci dobbiamo chiedere quale livello di certezza è richiesto per poter utilizzare con sicurezza un certo biomarcatore.

Se c’è una probabilità diversa da zero che un certo biomarcatore non sia prodotto da esseri viventi possiamo ancora utilizzarlo (Schwieterman et al. 2018)? In ogni caso per qualsiasi biomarcatore si avranno sempre altre possibili spiegazioni oltre all’agente biologico, visto che potrebbero sempre esserci processi chimici abiotici sconosciuti che lo generano. Una scappatoia da questo problema risiede nella rilevazione di biomarcatori “tecnologici”, ossia segni inconfondibili della presenza di tecnologia su di un altro pianeta, come la rilevazione di segnali radio. Questo tipo di studi in particolare è portato avanti da SETI (*Search for Extra Terrestrial Intelligence*), tuttavia in questa tesi mi occuperò strettamente dei biomarcatori non tecnologici.

1.4 Categorie di biomarcatori

Nonostante non esista un metodo accettato universalmente per classificare i biomarcatori, seguiamo quanto fatto da Meadows (2006, 2008) e classifichiamoli in 3 macro-categorie: gassosi, di superficie e temporali.

Seguendo questo schema possiamo identificare i biomarcatori gassosi come i prodotti diretti o indiretti del metabolismo, i biomarcatori di superficie vengono rilevati negli spettrogrammi attraverso la luce che viene riflessa o diffusa dagli organismi viventi. I biomarcatori temporali invece sono variazioni nelle quantità osservabili che possono essere connesse alle azioni e ai *pattern* naturali di una biosfera che sono

dipendenti dal tempo. Nel primo capitolo, anche in vista del secondo, andrò ad analizzare solamente i biomarcatori gassosi.

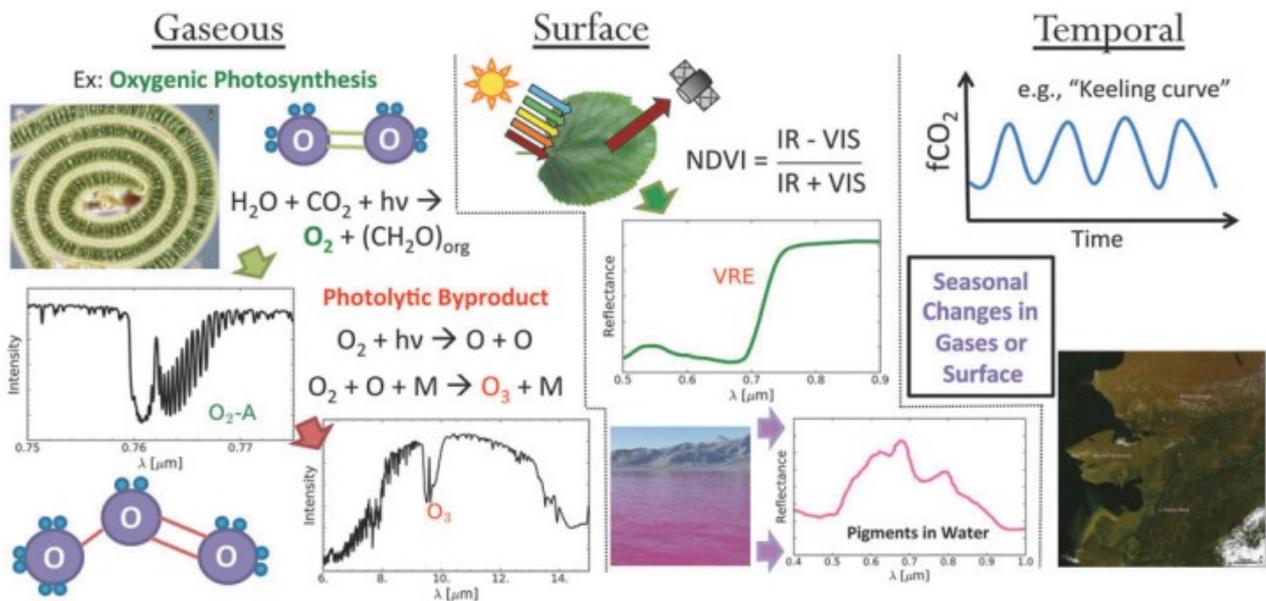


Figura 3

schematizzazione delle categorie di biomarcatori: gassosi, di superficie e temporali.

Figura da (Schwieterman et al. 2018). NDVI sta per Normalized Difference Vegetation Index, O₂, ossigeno, O₃, ozono, VRE, vegetation red edge.

1.5 Biomarcatori gassosi

I biomarcatori gassosi possono generarsi sia dalla diretta produzione biologica, sia dall'attività dell'ambiente su prodotti biologici che porta al generarsi di composti secondari. (Schwieterman et al. 2018) Un esempio tratto da Meadows et al. (2018) è l'O₂ prodotto dalla fotosintesi e la successiva comparsa del O₃ generato da reazioni fotochimiche che coinvolgono l'O₂ presente nella stratosfera.

È bene notare che non tutti i gas biogenici sono strettamente biologici, e la loro identificazione come marcatori di vita dipende fortemente dal contesto ambientale.

Per essere rilevabili spettroscopicamente, i gas nell'atmosfera devono interagire con i fotoni attraverso dissociazione, transizioni elettroniche o roto-vibrazionali. Nella Figura 4 sono mostrati gli spettrogrammi che mostrano le righe di assorbimento e le sezioni trasversali dei biomarcatori più importanti. Prima di vedere nel dettaglio i vari

biomarcatori è bene precisare che cosa intendiamo con atmosfere simili alla Terra. Un'atmosfera di un pianeta roccioso è considerata essere simile alla Terra se è dominata da N_2 , CO_2 e H_2O . In questo scenario non è detto che l' O_2 sia un componente significativo. Un'atmosfera simile alla Terra è chiaramente associata con l'abitabilità ed è caratterizzata dalla presenza di gas contenenti molecole pesanti (con peso specifico $u_M \gg 2$), questo include un gas serra condensabile come l' H_2O , un gas serra non condensabile come la CO_2 , e un gas di “background” non condensabile. (Schwieterman et al. 2018).

È importante non limitarsi a questa definizione, sia perché la composizione attuale della Terra è rappresentativa solo di una piccola parte della sua storia, sia perché la nostra atmosfera non è l'unica tipologia abitabile, ad esempio atmosfere dominate dal H_2 potrebbero essere abitabili.

I biomarcatori che andrò ad analizzare riguardano atmosfere simili alla Terra.

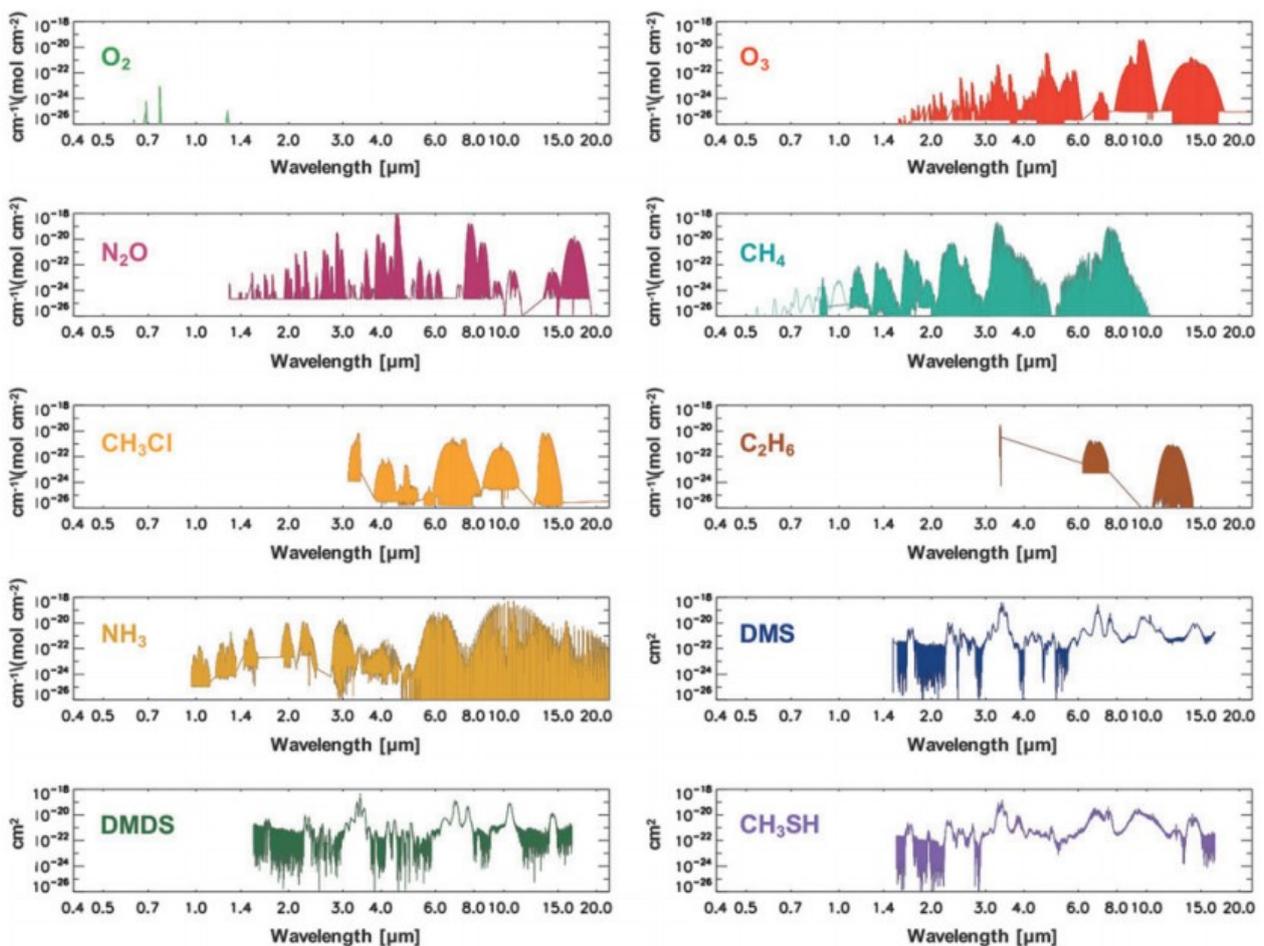


Figura 4 spettrogrammi dei principali biomarcatori. Intensità delle righe in unità di $cm^{-1}/[molecola \cdot cm^{-2}]$, sezioni trasversali in cm^2 . Figura presa da (Schwieterman et al. 2018)

1.5.1 Ossigeno (O₂)

L'ossigeno molecolare e il suo prodotto fotochimico, l'O₃, sono sicuramente tra i biomarcatori più usati e più sicuri. Questo perché l'O₂ è un gas dominante nella moderna atmosfera terrestre, produce righe spettrali rilevabili ed è interamente prodotto dalla fotosintesi sulla Terra.

La fotosintesi ossigenata usa l'energia solare per dividere l'H₂O, che viene utilizzato come donatore di elettroni per produrre materia organica dalla CO₂, generando l'O₂ come prodotto di scarto. La reazione netta è:



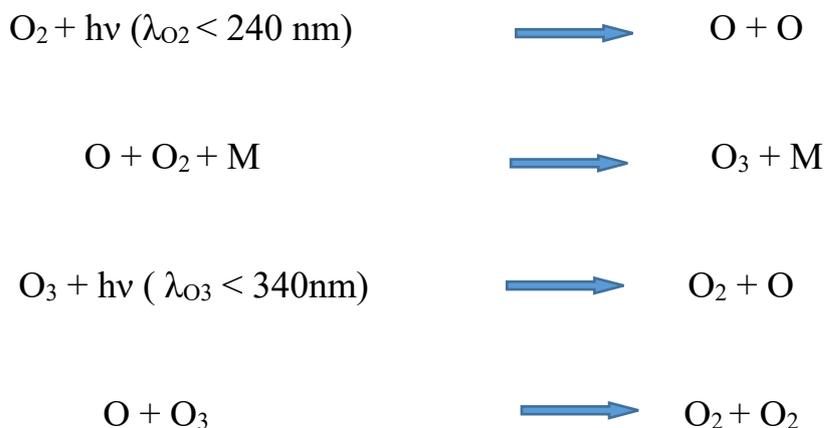
dove (CH₂O)_{org} (formaldeide) rappresenta la materia organica e $h\nu$ l'energia dei fotoni, la lettera ^w denota il fatto che l'O₂ arriva dall'H₂O e non dall'anidride carbonica. La fotosintesi ossigenata è considerata il processo metabolico più produttivo su ogni pianeta vista la grande disponibilità delle molecole necessarie.

L'ossigeno molecolare ha diverse righe di assorbimento forti nella regione dell'ottico e del vicino infrarosso, inclusa la riga a 0,76 μm, a 0,69 μm e a 0,63μm. In aggiunta c'è l'assorbimento a 1,06 μm. Nel medio infrarosso, l'O₂ ha una riga di assorbimento a 6,4 μm, ma questa riga è debole e viene coperta dalla più forte riga dell'H₂O, quindi è improbabile che venga osservata a bassa risoluzione negli altri pianeti abitabili. Nell'ultravioletto, l'O₂ ha forti assorbimenti generati da fotodissociazione a lunghezze d'onda minori di 0,2 μm, sebbene questo è vero anche per altri gas, come il CO₂. Di Queste elencate la riga a 0,76 μm è per ora quella più promettente per l'osservazione tramite luce riflessa detta di *direct imaging*, visto che sembra essere la più forte e non è coperta da righe di altri gas.

1.5.2 Ozono (O₃)

L'O₃ nella stratosfera terrestre è il risultato di reazioni fotochimiche che dissociano l'O₂. La rilevazione di quantità significative di O₃ in una atmosfera planetaria è stata proposta come modo per rilevare O₂ generato foto-sinteticamente da Léger et al. (1993, 2011) e Des Marais et al. (2002), visto che l'O₃ assorbe fortemente su lunghezze d'onda complementari all'O₂.

Il ciclo di formazione e distruzione dell'O₂ avviene con le reazioni descritte di seguito (Chapman, 1930):



dove λ è la lunghezza d'onda minima per la fotodissociazione della data molecola e M è una qualsiasi molecola che trasporta via l'energia rotovibrazionale in eccesso. Lo strato di O₃ sulla Terra raggiunge picchi di concentrazione di 10 ppm nella stratosfera tra 15 e 30km di altitudine.

La radiazione ultravioletta influenza la quantità di O₃ presente nell'atmosfera di un pianeta, generando differenze tra le abbondanze di diversi pianeti pur con simili quantità di O₂ nell'atmosfera.

L'O₃ possiede righe nell'UV, nell'ottico, nel vicino e medio infrarosso. Nell'ultravioletto le righe di Hartley-Huggins sono centrate su 0,25 μm e si estendono tra 0,35 e 0,15 μm . Nell'ottico abbiamo le righe di Chappuis che si estendono tra 0,5 e 0,7 μm e contribuiscono a generare la forma a U dello spettro terrestre. Per quanto riguarda la luce riflessa, la riga dell'ultravioletto è la più forte dell'O₃. L'O₃ ha inoltre righe nella porzione dell'emissione termica dell'infrarosso dello spettro. La più forte e studiata di queste è la riga a 9,65 μm . Un telescopio che lavora nell'infrarosso dovrebbe concentrarsi sull'analisi di questa riga.

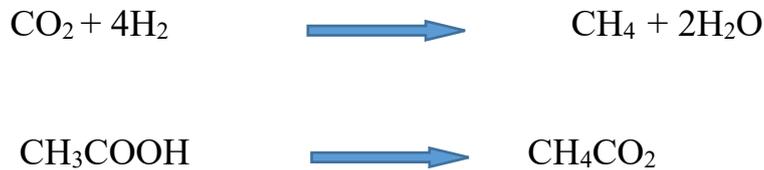
Nel complesso, le migliori righe per rilevare l'O₃ sono: Le Hartley-Huggins centrate su 0,25 μm nell'ultravioletto, le subler Chappuis che si estendono tra 0,5 e 0,7 μm nell'ottico e la riga a 9,65 μm nel medio infrarosso.

1.5.3 Falsi positivi per l'O₂/O₃

Nell'articolo di (Des Marais et al. 2002) si sostiene la tesi secondo la quale l'O₂ abiotico è rilevabile negli esopianeti di tipo terrestre solo se questi si trovano fuori dalla zona abitabile. Si credeva che un pianeta geologicamente attivo, ricco d'acqua e con un attivo ciclo idrologico rimuoverebbe l'O₂ dall'atmosfera. Studi più recenti dimostrano però che esistono altri plausibili processi abiotici che possono generare O₂ abiotico anche nei pianeti che si trovano nella zona abitabile. Diversi studi ad esempio suggeriscono di come l'O₂ e l'O₃ potrebbero essere prodotti in un pianeta terrestre pre-biotico con un'atmosfera di N₂-CO₂-H₂O con oceani in superficie se i flussi ultravioletti della stella dovessero consentire una robusta fotolisi del CO₂. Fughe significative di idrogeno e generazione di O₂ potrebbero essere facilitati nelle atmosfere con piccole quantità di gas non condensanti o fasi dominate dall'azione dei gas serra successive alla formazione del pianeta, a causa dell'evoluzione superluminosa in presequenza delle stelle nane M. Questi processi di creazione abiotica dell'O₂ non esaurirebbero l'intera riserva di H₂O del pianeta, ma potrebbero far scomparire i distruttori dell'O₂. Entrambi i processi sopra descritti genererebbero delle impronte spettroscopiche, come la simultanea presenza di CO e O₂ portati dalla fotolisi della CO₂ o l'assenza di N₂. L'esistenza di processi abiotici plausibili per la creazione di O₂ rafforza la possibilità di cercare coppie di biomarcatori come l'O₂ + CH₄ per una robusta evidenza della presenza di vita. (Schwieterman et al. 2018). Il tema dei processi abiotici per la generazione di O₂ e O₃ è trattato in modo estensivo in Meadows (2017) e Meadows et al. (2018).

1.5.4 Metano (CH₄)

Il metano viene a generarsi come prodotto di scarto dal metabolismo microbico anaerobico. Le reazioni vengono riassunte come segue:



dove il CH₃COOH è il l'acido acetico, che si ottiene come prodotto di decadimento dalla fermentazione di materia organica.

Sulla Terra gli organismi monocellulari responsabili della metanogenesi sono ristretti al dominio degli archaea.

La metanogenesi è la sorgente principale del CH₄ non antropico nella moderna atmosfera terrestre, per questo motivo il CH₄ è stato proposto come un potenziale biomarcatore sulla Terra da Sagan et al. (1993) e su Marte da Krasnopolsky et al., (2004). Tuttavia ci sono molte sorgenti abiotiche per il CH₄. Il CH₄ potrebbe essere utile come biomarcatore se osservato insieme alla CO₂, visto che la presenza di CO₂ implica che l'atmosfera si trova in uno stato di ossidazione tale da non essere adatta alla produzione di CH₄ come la forma più stabile di carbonio (ad esempio l'atmosfera di Titano ha piccole quantità di CO₂). In un'atmosfera con grosse quantità di CO₂, la CH₄ deve originarsi o da attività biologica o da reazioni abiotiche che riguardano l'acqua e la roccia, che è inoltre un'evidenza indiritta della presenza di acqua liquida. Il materiale che va ad aggregarsi per formare i pianeti e proveniente dall'esterno del sistema solare, oltre la cosiddetta linea del ghiaccio, è rimpiazzato con del CH₄, visto che è la forma termodinamicamente più stabile del carbonio in condizioni ridotte. Quindi i pianeti del sistema solare che sono stati formati da quel tipo di materiale ci si aspetta che abbiano abbondanze di CH₄ abiotico, come nel caso dell'atmosfera di Titano, il cui volume è composto del 5% di CH₄. Il CH₄ è con tutta probabilità la forma termodinamicamente più stabile di carbonio con condizioni altamente ridotte, come nelle atmosfere dominate dall'H₂. Quindi il CH₄ è spesso visto come un

biomarcatore “compagno” che risulta interessante se osservato assieme all’O₂ / O₃, o altri gas fortemente ossidati.

Il CH₄ assorbe in varie bande del ottico, vicino e medio infrarosso, con le più forti a 1.65, 2.4, 3.3, e 7-8 μm. Ci sono anche bande più deboli a 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.1 e 1.4 μm. In ogni caso le bande del CH₄ nel visibile e vicino infrarosso sono relativamente deboli per le abbondanze dell’atmosfera moderna. La più forte banda nell’infrarosso, centrata tra 7 e 8 μm assorbe nella zona delle ali della banda a 6mm dell’H₂O e si sovrappone all’N₂O, che a sua volta assorbe tra 7 e 9 μm. Per ognuna delle forti righe del CH₄, queste si sovrappongono con le righe di assorbimento del H₂, il che rende molto problematico rilevare il CH₄ a basse risoluzioni spettrali.

1.5.5. Ossido di azoto (N₂O)

Il processo di creazione dell’ossido di azoto nella biosfera terrestre avviene per denitrificazione, ossia un processo di rimozione dei composti dell’azoto presenti in una soluzione sotto forma di NO₃⁻, uno schema della reazione che avviene è la seguente:



N₂O è considerato essere un forte biomarcatore sia perché le sue sorgenti abiotiche sono scarse sulla Terra, sia perché ha delle righe che sono relativamente facili da rilevare.

Sulla Terra una sorgente abiotica del N₂O è data dalla “chemio-denitrificazione” di nitrati disciolti negli stagni ipersalini nell’Antartide, sebbene la sintesi dell’NO₃⁻ richiede una certa quantità di O₂ generato fotosinteticamente. In questo scenario tuttavia, sulla Terra, la produzione abiotica dell’N₂O è in ultima analisi il risultato di attività biologica (Schwieterman et al. 2018). Attorno stelle giovani o con intensa attività magnetica l’N₂O potrebbe generarsi abioticamente attraverso la produzione di

NO e NH attraverso fotoionizzazione e ionizzazione indotte da flussi ultravioletti estremi, che portano alla reazione:



Tuttavia i processi abiotici che generano l' N_2O creano diverse molecole di azoto ossidato (NO_x) con abbondanze superiori all' N_2O , alcune delle quali potrebbero essere rilevabili spettroscopicamente e quindi permettono di scoprire questo processo. È necessario quindi che la plausibilità dell'utilizzo dell' N_2O sia sempre valutato considerando l'ambiente stellare del pianeta che si sta osservando e analizzando le osservazioni di altri prodotti fotolitici che indicano l'ossidazione abiotica dell' N_2 .

Diversi studi indicano che le sorgenti abiotiche dell' N_2O sono poche e spesso trascurabili, eccetto i casi in cui la sua produzione abiotica è predicibile attraverso osservazioni planetarie a diverse lunghezze d'onda.

L' N_2O ha diverse righe centrate a 3.7, 4.5, 7.8, 8.6 e 17 μm , con diverse righe deboli tra 1.3 e 4.2 μm e tra 9.5 e 10.7 μm . Tuttavia molte di queste righe sono deboli per le abbondanze terrestri dell' N_2O o sono sovrapposte con righe di altri gas come l' H_2O , la CO_2 o il CH_4 , il che potrebbe rendere difficoltosa l'osservazione della N_2O . Osservazioni effettuate ad alta risoluzione spettrale, necessaria a visualizzare le singole righe potrebbe permettere di superare il problema della sovrapposizione con altre righe.

1.6 Metodi per determinare le potenzialità di un biomarcatore.

È importante sviluppare dei metodi per determinare le potenzialità dei biomarcatori, sia perché questi hanno spesso dei falsi positivi e la rilevazione di un singolo biomarcatore gassoso non può costituire una robusta evidenza della presenza di vita, sia perché ci si pone come obiettivo di identificare i migliori biomarcatori mentre si progettano le tecnologie in grado di rilevarli. Questo è fondamentale visto che ogni biomarcatore ha le sue proprietà spettrali e che sarebbe impossibile per un unico telescopio lavorare su tutte le lunghezze d'onda.

In queste sezioni analizzerò due metodi per determinare la potenzialità dei biomarcatori gassosi: il metodo dello squilibrio chimico e le applicazioni della *network theory* ai biomarcatori.

1.6.1 Lo squilibrio chimico

Per stabilire come lo squilibrio chimico possa aiutarci nella comprensione delle potenzialità dei diversi biomarcatori dobbiamo partire dalla constatazione che l'atmosfera della Terra è molto lontana dall'essere allo stato di equilibrio. Diversi sono stati gli studi condotti per capire l'influenza biologica che permette di mantenere questo stato di squilibrio, come ad esempio la simultanea esistenza del CH_4 e del O_2 , visto che in assenza di attività biologica questi gas sarebbero rapidamente ossidati a CO_2 e H_2O . Un utile parametro da esaminare è la potenza necessaria per raggiungere lo squilibrio. Se il tempo di permanenza dei gas nell'atmosfera è lungo, un piccolo quantitativo di energia sarà necessario per generare un alto grado di squilibrio; se al contrario la permanenza del gas è corta e il grado di squilibrio alto allora sarà necessaria tanta energia, che sarà con tutta probabilità portata da attività biologica, per mantenere quella composizione atmosferica.

La coppia di molecole più citata e studiata per analizzare questo fenomeno è $\text{O}_2 - \text{CH}_4$ siccome richiede grossi flussi di CH_4 per essere mantenuta, che non possono essere

spiegati con sorgenti abiotiche. Tuttavia per via del fatto che questi due gas assorbono più fortemente a lunghezze d'onda molto distanti ($0,76\mu\text{m}$ per l' O_2 , per il CH_4 invece le sue righe più forti stanno tra il vicino e il medio infrarosso) ne risulta quindi difficile la rilevazione. Il più grosso squilibrio nel sistema terrestre in termini di energia libera è la coesistenza di O_2 e N_2 nell'atmosfera in contatto con acqua liquida. In uno stato di equilibrio N_2 e O_2 verrebbero convertiti in NO_x dall'attività dei fulmini, poi in HNO_3 , che è rapidamente eliminato dall'atmosfera. Per verificare la presenza di questo potenziale biomarcatore di squilibrio è necessario rilevare contemporaneamente la presenza di O_2 , N_2 e un oceano di acqua liquida. Questo potrebbe essere fatto osservando le righe di assorbimento dell'ottico/vicino infrarosso dell' O_2 , la luce riflessa dall'oceano in concomitanza con l'evoluzione dello spettro e la rilevazione dell' N_2 attraverso la riga di assorbimento collisionale $\text{N}_2\text{-N}_2$ a $4,1\mu\text{m}$.

1.6.2 Applicazioni della Network Theory allo studio dei biomarcatori

Un interessante ed innovativo metodo per rilevare la presenza di vita su un esopianeta è l'applicazione della Network theory, che fa uso della teoria dei grafi allo studio delle interazioni tra i costituenti atmosferici. L'insieme di reazioni presenti in un'atmosfera può essere convertito in quello che viene chiamato *chemical reaction network* (CRN). Le specie chimiche sono rappresentate da nodi nel grafo, con le reazioni rappresentate da bordi, ossia connessioni tra questi nodi. Le proprietà topologiche di questo *network* possono essere misurate e possono includere l'assortatività, che è la misura di quanto un nodo si leghi ad altri che sono in qualche modo simili, il coefficiente medio di *clustering*, che indica la tendenza dei nodi a raggrupparsi in *cluster* e il numero medio di gradi che un nodo ha. Solè e Munteanu et al. (2004) hanno esaminato il CRN di ogni atmosfera planetaria significativa all'interno del Sistema Solare e ha scoperto che quello della Terra è unico, mostra infatti una struttura gerarchica e modulare a differenza degli altri pianeti in cui si riscontrano strutture più caotiche.

La *network theory* è stata applicata allo studio dei network associati ai processi metabolici. In Jeong et al. (2000) è stato dimostrato che i network metabolici di 43 organismi, che includono tutti e tre i domini della vita, sono *scale-free*, il che significa che il loro grado di distribuzione segue una legge a potenza del tipo $P(k) \sim k^{-\alpha}$ dove $P(k)$ è la probabilità che una data specie molecolare partecipi a k reazioni (in un network k rappresenta il grado di un nodo, ossia il numero di connessioni che ha con altri nodi). L'universalità dell'organizzazione dei *network* metabolici suggerisce che la vita su altri pianeti potrebbe evolversi in modo tale da mostrare una topologia di network che sia molto simile a quella dei processi metabolici sulla Terra, per cui quel tipo di topologia di network è di per sé un biomarcatore. (Walker et al. 2018). Sebbene siano necessari ulteriori studi per capire i limiti e le potenzialità rimane un metodo molto promettente per lo studio dell'abitabilità dei pianeti.

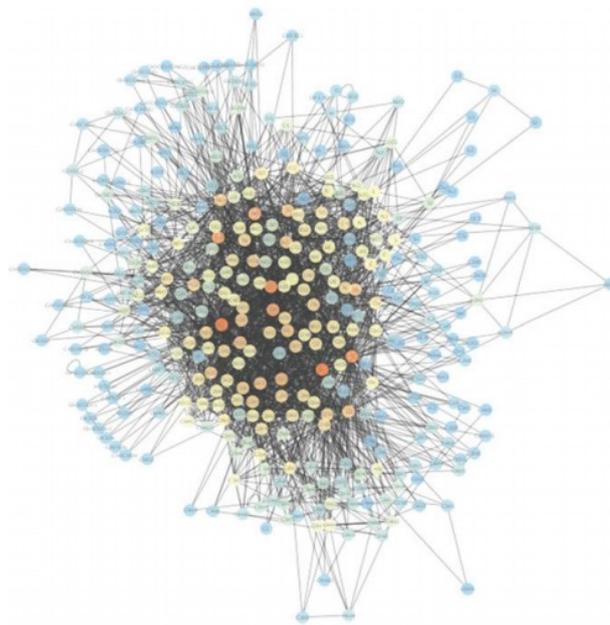


Figura 5 Rappresentazione del CRN della stratosfera terrestre. I nodi con un alto grado sono evidenziati con colori caldi mentre quelli con un basso grado sono in blu. Figura presa da (Walker et al. 2018)

1.7 Studiare forme di vita sconosciute su pianeti sconosciuti: un approccio *Bayesiano*

L'approccio Bayesiano alla ricerca dei biomarcatori ci permette di quantificare le nostre aspettative nel processo di rilevazione della vita e di capire come i nuovi dati le modificano, questo permette di sviluppare nuove strategie nella ricerca di attività biologica che vanno al di là dei biomarcatori della vita che conosciamo attualmente.

L'inferenza Bayesiana permette di valutare la probabilità di un'ipotesi, come nel nostro caso la presenza di vita, dato un certo set di dati osservativi.

Per utilizzare questo approccio è necessario quantificare i seguenti parametri (Walker et al 2018):

- La plausibilità che un certo segnale venga generato da attività biologica
- La plausibilità che un segnale venga generato da processi abiotici
- La probabilità a priori di attività biologica

Queste probabilità sono espresse in termini di probabilità condizionali, ossia una probabilità che dipende da un evento che è già avvenuto.

Ci poniamo quindi il seguente quesito: Qual'è la plausibilità dell'esistenza della vita, dato un certo *set* di dati osservativi?

L'approccio Bayesiano permette di affrontare il problema utilizzando il teorema di Bayes:

$$P(\text{life}|\text{data}) = \frac{(P(\text{data}|\text{life})P(\text{life}))}{P(\text{data})}$$

dove con *data* viene indicato ogni osservabile che sia indicativo della presenza di vita. $P(\text{life}|\text{data})$ indica quindi la probabilità a posteriori della presenza di vita, dato un certo set di dati osservativi.

Il denominatore di questa equazione è la probabilità totale di osservare un certo set di dati e può essere fatta un'ulteriore espansione:

$$P(\text{life}|\text{data}) = \frac{(P(\text{data}|\text{life})P(\text{life}))}{P(\text{data}|\text{life})P(\text{life}) + P(\text{data}|\text{no life})(1 - P(\text{life}))}$$

$P(\text{data}|\text{no life})$ è la probabilità di rilevare i dati nel caso di assenza di vita e dalla legge della probabilità totale abbiamo $P(\text{no life}) = 1 - P(\text{life})$.

Quest'ultimo termine include i contributi da sorgenti abiotiche.

$$P(\text{data}|\text{no life}) = P(\text{data}|\text{abiotic}) + P(\text{data}|\text{noise})$$

L'utilità dell'approccio Bayesiano è che permette di separare il calcolo della probabilità a priori della vita, $P(\text{life})$, dalla plausibilità di ottenere dati osservativi se la vita dovesse essere presente $P(\text{data}|\text{life})$ o se non dovesse esserlo $P(\text{data}|\text{abiotic})$

Permette quindi di quantificare la rilevabilità della vita da un specifico tipo di dati, fornisce inoltre uno strumento per identificare obiettivi promettenti nella ricerca della vita senza necessariamente conoscere la probabilità a priori della vita.

Nel quadro Bayesiano la rilevabilità può essere definita come :

$$D = \frac{(P(\text{data}|\text{life}))}{P(\text{data}|\text{abiotic}) + P(\text{data}|\text{noise})}$$

dove il denominatore è ancora una volta la probabilità che il segnale non sia stato generato da organismi biologici. Nel limite in cui possiamo considerare nullo il rumore sperimentale otteniamo:

$$D(\text{noise} \rightarrow 0) = \frac{(P(\text{data}|\text{life}))}{P(\text{data}|\text{abiotic})}$$

Questa equazione ci mette a disposizione una definizione operativa di rilevabilità, fornendoci una guida per individuare i migliori *target* per l'osservazione della vita, sia in termini di cosa cercare e sia di dove farlo, in altre parole la rilevabilità fornisce un metodo quantitativo per rispondere alla domanda: se viene rilevato un certo biomarcatore, possiamo essere sicuri che sia stato prodotto da organismi viventi?

Il criterio di rilevabilità non coincide con quello di abitabilità, un pianeta potrebbe essere abitabile ma potrebbe ospitare forme di vita che non sono rilevabili.

$D > 1$ è la soglia quantitativa per la definizione di biomarcatore rilevabile, un D maggiore indica biomarcatori ancor più facilmente rilevabili.

tabella 1

ridefinizione della terminologia legata ai biomarcatori data dall'approccio Bayesiano

figura presa da (Walker et al. 2018)

Biosignature: an object, substance, and/or pattern of biological origin, such that observational data of the object, substance, or pattern yield $P(\text{data} \text{life}) > 0$
Detectability (D): confidence in biological origins for an observed biosignature signal, in the Bayesian framework $D = P(\text{data} \text{life})/P(\text{data} \text{abiotic})$ (in the absence of noise). A biosignature is indicative of life if $D > 1$. (see Section 7, e.g., of why having $D > 1$ is important).
Habitable: conditions suitable for life, where the expectation of the prior probability of life is nonzero, $P(\text{life}) > 0$. It is commonly implied $P(\text{life}) > 0$ for “Earth-like” life ($P(\text{life})_{\text{Earth-like}}$) on planets with surface liquid water (as this delineates traditional boundaries of the “habitable zone”).
False positive: abiotic observations that mimic biologically produced observables, occurring when $P(\text{data} \text{abiotic})$ is large, such that $D \leq 1$.
False negative: biosignatures that are not detectable, occurring when $P(\text{data} \text{life})$ is small, such that $D \leq 1$, even in cases where life may be present.
Antibiosignature: an object, substance, and/or pattern that diminishes the likelihood the signal is generated by life, such that $P(\text{data} \text{life})$ is less than in its absence (e.g., a given piece of contextual information C is an antibiosignature if $P(\text{data} \text{life}, C) < P(\text{data} \text{life})$, see Section 7)

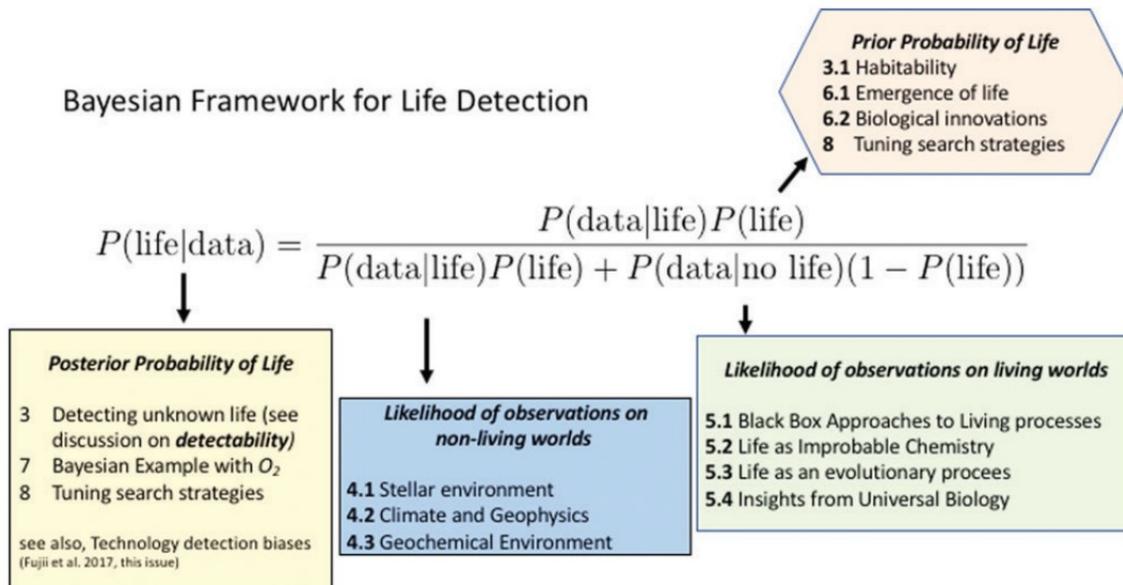


Figura 6

Diagrammi concettuali del metodo Bayesiano per la rilevazione di biomarcatori degli esopianeti.

Figura presa da (Walker et al. 2018)

2. La fosfina come biomarcatore

2.1 La molecola della fosfina

La fosfina ha formula bruta PH_3 , è un gas incolore e infiammabile con un punto di ebollizione di 185K (-88 °C) a pressione atmosferica. La fosfina è altamente tossica e può uccidere facilmente anche a concentrazioni relativamente basse. Per questo motivo il gas è utilizzato per il controllo dei parassiti tramite fumigazione (un metodo che consiste nel riempire una zona di gas biocidi, definiti fumiganti, per soffocare o avvelenare tutti i parassiti o germi all'interno). Nell'industria dei semiconduttori è anche usata come drogante. Questo composto è inoltre ritenuto alla base di fuochi fatui.

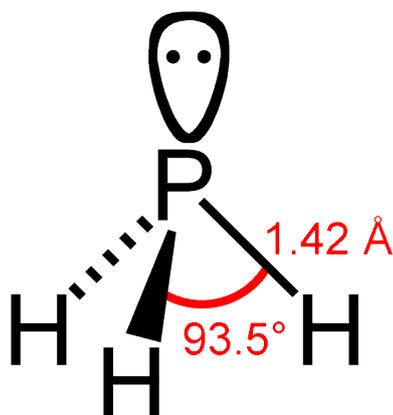


Figura 7

struttura della fosfina. (Da Wikipedia)

2.2 Struttura e proprietà

La molecola della fosfina è a forma di piramide trigonale con lunghezza dei legami pari a 1,42 Å ($1,42 \times 10^{-10}$ m) e gli angoli di legame con ampiezza pari a 93,5°. Il

momento dipolare è 0,58D ($1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$) che aumenta con la sostituzione progressiva dei gruppi metilici: CH_3PH_2 , 1,10 D; $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$, 1,23 D; $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, 1,19 D. Il momento dipolare basso e gli angoli di legame quasi ortogonali portano alla conclusione che nella fosfina i legami P-H siano quasi interamente $p\sigma(\text{P})-s\sigma(\text{H})$ e la coppia di elettroni contribuisca solo minimamente alla forma degli orbitali molecolari. Questa struttura elettronica contribuisce alla mancanza di nucleofilicità, ossia scarsa propensione a donare un doppietto elettronico ad un'altra specie atomica detta elettrofilo e alla scarsa inclinazione a formare legami ad idrogeno.

La solubilità in acqua è bassa, circa 0,22 ml di gas/ml di acqua a saturazione. La fosfina si scioglie più prontamente in solventi non polari che in acqua. In esso non funge né da acido che da base.

2.3 Breve panoramica sulle osservazioni della fosfina in Astronomia

Nei pianeti in cui sono presenti atmosfere anossiche e dove la vita potrebbe quindi non essere strettamente dipendente dall'ossigeno è possibile che nelle biosfere la fosfina possa accumularsi fino a raggiungere livelli significativi.

Le osservazioni astronomiche hanno rilevato che la fosfina è spettroscopicamente attiva e presente nelle atmosfere stellari e nelle atmosfere dei pianeti giganti come Giove e Saturno.

In entrambi la fosfina è osservata negli strati altamente osservabili (in quantità dell'ordine delle 4,8 ppm e 15,9 ppm rispettivamente), ossia di molti ordini di magnitudine superiore a quelli predetti dall'equilibrio termodinamico. Questa sovrabbondanza di fosfina si osserva perché i tempi di scala dell'equilibrio chimico sono più lunghi quando messi a confronto con i tempi di scala convettivi.

La PH_3 si forma negli strati caldi più profondi dell'atmosfera, dove le temperature sono $\geq 800 \text{ K}$ ed è mescolata negli strati superiori. In ogni corpo astronomico, fatta eccezione per la Terra, dove la fosfina è stata rilevata, ci sono regioni con una

temperatura sufficientemente alta da far in modo che la fosfina sia la specie fosforosa termodinamicamente favorita.

La PH_3 non è stata rilevata negli strati osservabili dei giganti ghiacciati come Urano e Nettuno, nonostante questi pianeti abbiano strati sufficientemente caldi per produrre PH_3 e forti correnti convettive che potrebbero trasportarla ad altitudini sufficientemente elevate.

2.4 Generatori e assorbitori di fosfina

2.4.1 Emissioni di fosfina sulla Terra

Nel nostro pianeta la fosfina ha un tasso di produzione medio molto basso, tuttavia è un gas altamente mobile ed è quindi possibile rilevarlo globalmente nell'atmosfera. Essa è associata con la produzione in ambienti anaerobici e produzione antropica tramite diversi processi industriali.

la fosfina è un gas ubiquo nell'atmosfera terrestre. Quasi il 10% del fosforo nell'atmosfera è PH_3 , le quantità maggiori di fosforo sono fosfati, principalmente acido fosforico. La sua abbondanza atmosferica è tuttavia molto variabile. La fosfina è stata trovata globalmente nella bassa troposfera della Terra nel l'intervallo ppq-ppb durante il giorno, con livelli notturni più alti, dovuti all'inibizione dell'ossidazione ultravioletta. Nell'alta troposfera la PH_3 è stata rilevata con un picco di 7 ppt durante il giorno. Questo implica che la luce solare non porta alla completa distruzione del PH_3 . Nella Figura 1 si possono vedere le concentrazioni gassose del PH_3 in una grande varietà di ambienti, nell'intervallo ppq-ppb (da ng/m^3 a $\mu\text{g/m}^3$). Sulla Terra, una significativa quantità di emissione di fosfina deriva da attività antropiche, come già evidenziato in precedenza. Tuttavia le emissioni di PH_3 connesse all'attività biologica non derivante da attività umane si ritengono essere la maggioranza nella formazione della fosfina atmosferica.

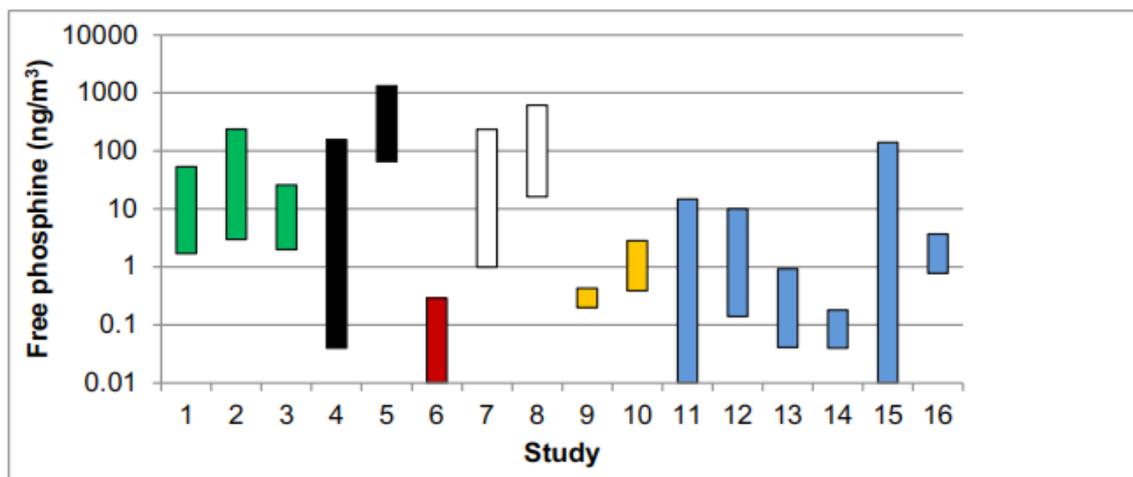


Figura 8: misurazioni della concentrazioni della fosfina nell'atmosfera terrestre. Sull'asse delle x ci sono i numeri che si riferiscono ai vari studi condotti. Sull'asse y gli intervalli di concentrazione della fosfina gassosa in ng/m^3 , con valore massimo di 600,2 e 1259 ng/m^3 (che corrispondo a concentrazioni che stanno tra le ppq e ppb).

Barre verdi: paludi e risaie, **Barre nere:** ambienti industriali, **Barre rosse:** Namibia (ambienti rurali), **Barre bianche:** ambienti artici e antartici, **Barre gialle:** altra troposfera, **Barre blu:** campioni oceanici.

1) (Han et al. 2011a) 2) (Han et al. 2000) 3) (Niu et al. 2013) 4) (Glindermann et al. 1996 a) 5) (Zhang et al. 2010) 6) (Glindermann et al.1996a) 7) (Zhu et al. 2007 a; Zhu et al.2007b) 8) (Zhang et al. 2010)

9,10) (Glindermann et al. 2003) 11) (Li et al. 2009) 12) (Zhu et al. 2007 a, Zhu et al. 2007b) 13) (Gassman et al. 1996) 14) (Glindemann et al. 2003)

15) (Geng et al. 2005; Han et al. 2011b) 16) (Hong et al. 2010 a)

La figura è presa da (Sousa Silva et al. 2020a)

2.4.2 Produzione biologica della fosfina

La produzione biologica del PH_3 è associata con l'attività microbica in ambienti che sono anossici, ossia carenti di ossigeno.

Tutte le forme di vita sulla Terra dipendono dal fosforo. Il ciclo biologico del fosforo si basa principalmente sui fosfati. L'esatto ruolo della fosfina in questo ciclo del fosforo non è però ancora conosciuto pienamente.

La tesi che la fosfina sia associata alla vita anaerobica è rafforzata dalla sua rilevazione in una grande varietà di ecosistemi con nicchie anossiche, incluse colonie di pinguini e nei guani di uccelli, dove raggiunge abbondanze di 300 ppt.

Nonostante ci sia una chiara evidenza della produzione della fosfina da parte di esseri viventi, l'esatto meccanismo della produzione biologica della fosfina rimane in parte sconosciuto, così come la sintesi metabolica che porta alla produzione della PH_3 .

Tuttavia l'assenza di un meccanismo enzimatico conosciuto non è un'evidenza per l'assenza della produzione biologica. È importante notare che il meccanismo di sintesi per la maggior parte dei prodotti naturali non è conosciuto e tuttavia la loro origine è accettata essere biologica, sia per via della implausibilità della loro sintesi abiotica, la loro obbligata associazione con la vita e la loro similitudine con altri prodotti biologici.

Ci sono due meccanismi proposti per la produzione della fosfina negli ecosistemi anossici:

1. la PH_3 è prodotta direttamente da batteri anaerobici dal fosforo ambientale
2. La PH_3 è indirettamente prodotta da batteri anaerobici. La fermentazione anossica della materia organica risulta in prodotti acidi. Questi prodotti acidi potrebbero poi reagire con fosfuri metallici inorganici, quindi quelli presenti come oligoelementi nei rottami metallici, con conseguente generazione di fosfina.

Delle due la più plausibile è la produzione diretta come risultato di attività metabolica di batteri anaerobici. Questa tesi si basa su due evidenze:

a) La PH_3 è stata rilevata in quantità significative in culture batteriche negli esperimenti controllati in laboratorio dove non erano presenti fosfuri. Questo rende l'ipotesi della produzione indiretta poco plausibile.

b) diversi studi indipendenti hanno scoperto fosfina in campioni di feci di animali distanti evolutivamente e abitanti ambienti diversi.

Non è plausibile che ci sia una forte contaminazione di fosfuri metallici nell'intestino degli animali.

È poi importante poi notare che gli studi termochimici sulla plausibilità della produzione della fosfina in ambienti temperati non hanno trovato nessun plausibile percorso abiotico termodinamicamente favorito. Per questo motivo la fosfina non conosce falsi positivi per gli organismi viventi. D'altro canto la produzione di fosfina in condizioni anossiche nei sistemi biologici può essere termodinamicamente favorita. La fosfina potrebbe essere utilizzata dalla vita per mettere in atto funzioni complesse che richiedono un investimento energetico, ad esempio attraverso sistemi di segnalazione e meccanismi di difesa.

2.4.3 La chimica della fosfina nell'atmosfera

Nell'atmosfera, la fosfina viene distrutta dai radicali O, H e OH. La PH_3 può essere inoltre rigenerata da reazioni di PH_2 con l'idrogeno, e direttamente fotolizzato da radiazione ultravioletta.

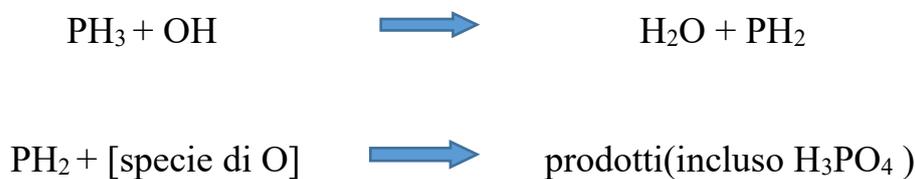
La costante del tasso di reazione è espressa attraverso l'equazione di Arrhenius:

$$k = Ae^{-E/RT}$$

dove k è la costante del tasso di reazione in cm^3/s , A è una costante in cm^3/s , E è l'energia di attivazione in J mol^{-1} , R è la costante del gas in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ e T è la temperatura in Kelvin.

Distruzione per i radicali OH:

L'ossidazione con i radicali OH si pensa essere il principale meccanismo di distruzione per la fosfina nell'atmosfera terrestre attraverso la reazione:



Per questa reazione, $A=2.71 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $E=1,29 \text{ kJ mol}^{-1}$, che corrispondono a $k=2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a $T=288 \text{ K}$. Il tempo di vita della PH_3 per via delle reazioni con i radicali OH è calcolata essere di 28 ore durante la notte e 5 ore durante il giorno. La differenza è dovuta ai radicali OH generati dai raggi UV. La distruzione del PH_3 da parte dei radicali OH nell'atmosfera porta alla produzione di acido fosforico, che contribuisce alla presenza di fosfati solubili rilevabili nell'acqua piovana.

Distruzione per i radicali O:

La fosfina reagisce molto velocemente con l'ossigeno monoatomico, tramite la reazione:



Per questa reazione, $A=4,75 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $E=0$, che corrisponde a $k=5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a $T=288 \text{ K}$. Visto che l'ossigeno atomico è meno abbondante rispetto agli OH nell'atmosfera terrestre e nella troposfera, la distruzione del PH_3 da parte dei radicali OH è dominante anche se il PH_3 reagisce con l'ossigeno atomico più velocemente.

Nelle atmosfere anossiche la principale sorgente dei radicali OH e O è la fotolisi del vapore d'acqua.

Distruzione per i radicali H:

La fosfina può essere distrutta dai radicali H tramite la reazione:



Per questa reazione, $A = 7.22 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $E = 7.37 \text{ kJ mol}^{-1}$, che corrispondono a $k = 3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a $T = 288 \text{ K}$. La reazione del PH_3 con i radicali H è prevalente nelle atmosfere ricche di H_2 .

Ricombinazione dei radicali H:

La fosfina può essere rigenerata dalla ricombinazione:



con $k = 1,1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a $T = 288 \text{ K}$. Se il PH_2 è elevato questa reazione può portare al rifornimento di PH_3 .

Distruzione tramite radiazione UV

La radiazione ultravioletta si pensa che agisca per fotolisi sulla fosfina con la reazione:



Questa reazione di fotolisi non è rilevante nei pianeti protetti dalla radiazione ultravioletta, ma potrebbe essere un fenomeno rilevante sui pianeti anossici dove la radiazione ultravioletta potrebbe penetrare più in profondità nell'atmosfera.

La fosfina viene quindi distrutta dalla radiazione ultravioletta, sia attraverso fotolisi diretta e attraverso reazioni con radicali generati grazie alla radiazione ultravioletta. Tuttavia la PH_3 è stata rilevata con concentrazioni di 7 ppt, ossia $2,45 \text{ ng m}^{-3}$, durante il giorno nell'alta troposfera della Terra.

2.5 Proprietà della fosfina come biomarcatore

Dall'analisi spettroscopica condotta da Sousa Silva et al. (2020a), emerge che la fosfina ha le seguenti 3 caratteristiche che incoraggiano il suo utilizzo come biomarcatore:

- 1) la fosfina si può accumulare in quantità adatte al suo rilevamento nelle atmosfere degli esopianeti, purché si abbia un alto tasso di produzione alla superficie.
- 2) la fosfina ha delle caratteristiche spettroscopiche uniche, ossia le bande negli intervalli $2.7\text{-}3\text{-}6 \mu\text{m}$, $4\text{-}4.8 \mu\text{m}$ e $7.8\text{-}11.5 \mu\text{m}$, che gli permette di essere distinguibile da altre molecole dominanti presenti nell'atmosfera.
- 3) basandosi poi sulle abbondanze e i flussi in superficie richiesti per produrre livelli rilevabili di PH_3 , non ha falsi positivi conosciuti considerando temperature sotto gli 800 K. In aggiunta a questo i risultati mostrano che, a flussi in superficie vicini al minimo flusso necessario che permetta la rilevazione della fosfina, avviene un effetto di *runaway*, ossia una produzione esponenziale della molecola.

2.5.1 Rilevazione della fosfina nelle atmosfere degli esopianeti

Vediamo adesso alcuni risultati ottenuti dal team di ricerca per quanto riguarda la rilevazione della fosfina nelle atmosfere ricche di H_2 e di CO_2 , per pianeti che

orbitano intorno a stelle simili al Sole e stelle nane di tipo M, facendo delle simulazioni di spettroscopia a trasmissione e ad emissione.

Verrà stimata la quantità minima di abbondanza di fosfina necessaria perché essa sia rilevabile in ciascuna delle atmosfere considerate. Vedremo anche il suo tasso di produzione minimo alla superficie necessario per essere rilevabile.

2.5.2 Quantità di fosfina richiesta per la rilevazione attraverso spettroscopia a trasmissione

Si trova che la fosfina è rilevabile nelle atmosfere anossiche solo se è in grado di accumularsi fino all'ordine delle ppb e fino a 100 ppm, rispettivamente per le atmosfere ricche di H₂ e di CO₂. Per confronto, la fosfina è presente da ppt a ppb sulla Terra. È bene notare che anche con alte concentrazioni di fosfina nell'atmosfera sono necessarie molte ore di osservazioni con il JWST. Nella tabella 1 vediamo per differenti pianeti e diverse tipologie di stelle i rapporti di miscelazione, i tassi di produzione richiesti in superficie e le ore di osservazione richieste.

Tabella 1 In questa tabella vediamo: il tasso di miscelazione richiesto per la rilevazione di fosfina con spettroscopia a trasmissione per diverse atmosfere e stelle, con le ore di osservazione e flussi richiesti, per pianeti che orbitano stelle di tipo M. Tabella presa da (Sousa Silva et al. 2020a)

Atmospheric Scenario	Required Mixing Ratio for Detection	Minimum Observation Hours (in-transit + out-of-transit)	Associated Confidence Interval for Phosphine Detection (σ)
H ₂ -dominated, Sun-like star	780 ppm	56	3
H ₂ -dominated, active M-dwarf (Fig. 3)	220 ppb	91	3
H ₂ -dominated, active M-dwarf	220 ppb	200	4.4
H ₂ -dominated, active M-dwarf	5 ppb	200	2.5
H ₂ -dominated, active M-dwarf	0.28%	3	5
CO ₂ -dominated, Sun-like star	N/A	Not detectable	N/A
CO ₂ -dominated, active M-dwarf (Fig. 4)	310 ppm	200	2.7
CO ₂ -dominated, active M-dwarf	7.6%	32	3

Come si vede i pianeti ricchi di H₂ nell'atmosfera che orbitano intorno a nane di tipo M richiedono la minor quantità di abbondanza di fosfina per la rilevazione. Le atmosfere ricche di H₂ hanno anche spettri a trasmissione che sono più facili da rilevare.

La fosfina è molto difficile da rilevare nei pianeti che orbitano stelle simili al Sole. I Pianeti con atmosfere dominate dalla CO₂ richiedono un tempo di osservazione più lungo di 200 ore per la rilevazione di fosfina con spettroscopia a trasmissione, anche con i più alti livelli di flusso considerati ($3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

I risultati presentati fanno vedere che, anche se difficile, è possibile rilevare fosfina in atmosfere anaerobiche.

Se il tasso di produzione della fosfina aumenta a sufficienza, si supera la capacità dei fotoni UV di distruggerla, sia tramite fotolisi che tramite generazione di radicali. La fosfina può diventare una componente significativa dell'atmosfera e la sua rilevabilità aumenta drasticamente. I flussi di fosfina richiesti per raggiungere questa fase di *runaway* (aumento esponenziale) ($10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) non sono significativamente più alti di quelli richiesti per la rilevazione ($\sim 10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

2.5.3 Quantità di fosfina richiesta per la rilevazione con spettroscopia a emissione

Vediamo adesso l'influenza della fosfina negli spettri a emissione simulati, dei pianeti ricchi di H₂ e CO₂, che orbitano stelle simili al sole e stelle di tipo M. Si vede che la quantità di fosfina necessaria per la rilevazione con emissione termica è simile a quella in trasmissione. Quindi sono richieste decine di ore di osservazione. Si trova che, in emissione, la fosfina è rilevabile nelle atmosfere anossiche solo se è in grado di accumularsi almeno in quantità delle ppb.

Tabella 2: In questa tabella vediamo Il tasso di miscelazione della fosfina richiesto per la rilevazione con spettroscopia a emissione, per diverse atmosfere e scenari stellari con associate le ore di osservazione richieste ed i flussi. Per pianeti che orbitano intorno a una nana M attiva la fosfina richiede un minimo di 220ppb e 15ppm per essere rilevabile in atmosfere ricche rispettivamente di H₂ e CO₂. Per pianeti che orbitano intorno a stelle simili al Sole nessuno scenario in cui la fosfina non sia una componente preponderante ne permette l'osservazione con meno di 200 ore di integrazione. Tabella presa da (Sousa Silva et al. 2020a)

Atmospheric Scenario	Required Mixing Ratio for Detection	Minimum Observation Hours (in-transit + out-of-transit)	Associated Confidence Interval for Phosphine Detection (σ)
H ₂ -dominated, Sun-like star	N/A	Not detectable	N/A
H ₂ -dominated, active M-dwarf (Fig. 6)	220 ppb	131	3
H ₂ -dominated, active M-dwarf	4 ppm	52	3
CO ₂ -dominated, Sun-like star	N/A	Not detectable	N/A
CO ₂ -dominated, active M-dwarf (Fig. 7)	15 ppm	150	3
CO ₂ -dominated, active M-dwarf	310 ppm	48	3

La regione spettrale migliore per la rilevazione della fosfina in emissione risulta essere la banda a 7,8-11,5 μm . In emissione i pianeti che orbitano intorno a nane M attive richiedono la minore abbondanza di fosfina (da 100 ppb a 100 ppm) per confermare la rilevazione, ottenendo un intervallo di confidenza 3σ con un minimo di 52 e 48 ore di osservazione per pianeti con atmosfera H₂ e CO₂ rispettivamente.

2.5.4 Flussi di fosfina richiesti per la rilevazione

Nelle atmosfere anossiche il flusso in superficie richiesto per far sì che la fosfina si accumuli a livelli rilevabili è ancora più importante delle abbondanze atmosferiche.

Se la presenza di livelli rilevabili di fosfina in un'atmosfera richiede livelli di flusso superiori di quelli che una biosfera può generare, allora il suo utilizzo è sfavorito come biomarcatore. Se invece la fosfina può accumularsi a livelli rilevabili ed è plausibile la produzione biologica in quelle quantità, allora al contrario il suo utilizzo è favorito.

Salendo di quota nell'atmosfera, il tasso di distruzione della fosfina e conseguentemente il tasso di miscelazione cambiano, per via dei diversi livelli di radicali e di radiazione presenti a varie altitudini. La reazione preponderante nelle atmosfere ricche di H₂ è PH₂+H₂. La reazione invece dominante nelle atmosfere ricche di CO₂ è PH₃+O. Tuttavia nelle atmosfere ricche di PH₃, l'idrogeno prodotto dalla fotolisi della fosfina diventa sempre più importante nel distruggere la PH₃, anche nelle atmosfere ricche di CO₂.

Tabella 3: Tassi di miscelazione della fosfina necessari per la rilevazione in emissione e in trasmissione per diverse atmosfere e modelli stellari così come i flussi in superficie richiesti (PPH₃ [cm⁻² s⁻¹]). I valori in rosso rappresentano i flussi in superficie e le rispettive abbondanze atmosferiche dove la fosfina sarebbe rilevabile con delle osservazioni di 200 ore o più. I valori in corsivo corrispondono a scenari atmosferici dove la fosfina è alla soglia della sua velocità di fuga. Per confronto il massimo flusso registrato del PH₃ sulla Terra è 10¹⁴ cm² s⁻¹ e la produzione biologica del CH₄ sulla Terra corrisponde a 1.2x10¹¹ cm⁻² s⁻¹. Tabella presa da (Sousa Silva et al. 2020a)

Atmospheric Scenario	Required Mixing Ratio for Detection (in transmission and emission)	P_{PH₃} [cm⁻² s⁻¹]
H ₂ -rich planet, Sun-like star	780 ppm (transmission)	1 x 10 ¹⁴
H₂-rich planet, active M-dwarf	5 ppb (transmission)	1 x 10¹⁰
H ₂ -rich planet, active M-dwarf	220 ppb (emission)	1 x 10 ¹¹
H ₂ -rich planet, active M-dwarf (PH ₃ runaway)	<i>0.28% (transmission)</i>	<i>9 x 10¹¹</i>
CO₂-rich planet, active M-dwarf	310 ppm (transmission)	3 x 10¹¹
CO ₂ -rich planet, active M-dwarf	15 ppm (emission)	1 x 10 ¹¹
CO ₂ -rich planet, active M-dwarf (PH ₃ runaway)	<i>7.6% (transmission)</i>	<i>1 x 10¹²</i>

Si trova che, per pianeti orbitanti intorno a nane-M attive, la fosfina può produrre concentrazioni rilevabili attraverso spettroscopia a trasmissione e a emissione se prodotta in superficie con tassi dell'ordine di $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Notiamo che la fosfina richiede tassi di flusso simili nelle atmosfere dominate a H_2 e da CO_2 per raggiungere livelli rilevabili, anche se questi corrispondono a concentrazioni di fosfina più bassi nelle atmosfere ricche di H_2 rispetto a quelle ricche di CO_2 . Questo potrebbe avvenire perché la radiazione UV penetra più in profondità nelle atmosfere ricche di H_2 rispetto che in quelle ricche di CO_2 , permettendo il generarsi di una maggiore concentrazione di radicali e più fotolisi nelle profondità.

I flussi della fosfina richiesti per generare i livelli necessari per la rilevazione sono grandi se messi a confronto alle emissioni globali di fosfina sulla Terra, ma sono più confrontabili al tasso di produzione di altri biomarcatori gassosi sul nostro pianeta. Per confronto le produzioni biologiche del CH_4 e dell'isoprene (C_5H_8) sulla Terra sono dell'ordine dei $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, ove una significativa quantità di CH_4 è antropica. Come ulteriore confronto, il più alto flusso registrato di PH_3 sulla Terra è sopra gli impianti di depurazione, dove la produzione di PH_3 raggiunge $10^{14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Infine una delle scoperte più interessanti di questo team di ricerca è l'esistenza di un punto critico del flusso della fosfina superato il quale l'accumulo di PH_3 diventa efficiente e l'atmosfera sperimenta una transizione diventando ricca di PH_3 . Questo punto è stato chiamato "*tipping point*". È un effetto simile al *runaway* della CO_2 identificato nelle fasi iniziali della Terra. Sorpassato il "*tipping point*" la produzione della fosfina supera la capacità della stella di ridurre la concentrazione attraverso fotolisi o generazioni di radicali. I modelli del gruppo di ricerca dimostrano che la fosfina potrebbe essere rilevata in questi casi anche con tempi di osservazione anche minori di 10 ore.

2.5.5 Distinguibilità spettrale della fosfina

Le caratteristiche spettrali della fosfina possono essere distinte facilmente da quelle degli altri gas che ci si aspetta essere i principali componenti delle atmosfere dei pianeti rocciosi. Questi gas includono vapore d'acqua, metano, anidride carbonica, monossido di carbonio, ammoniaca e solfuro di idrogeno.

Lo spettro infrarosso della fosfina ha 3 principali bande: 2,7-3,6 μm , 4-4,8 μm e 7,8-11 μm , che corrispondono a dei numeri di rami spettroscopici (P) 3,2,1, rispettivamente. L'intervallo 2,7-3,6 μm (P=3) è dominato da una banda calda e una banda armonica, entrambe associate con la flessione simmetrica del PH_3 , e 6 combinazioni aggiuntive di bande. Quando messo a confronto con l'acqua, il metano, l'ammoniaca e il solfuro di idrogeno, la P=2 è solamente attribuibile alla PH_3 . Nella regione 7,8-11 μm (P=1), la flessione simmetrica e asimmetrica così come le bande calde si combinano per produrre una forte proprietà di assorbimento. La P=1 si sovrappone con lo spettro dell'ammoniaca ma è facilmente distinguibile dalle altre molecole in questo confronto.

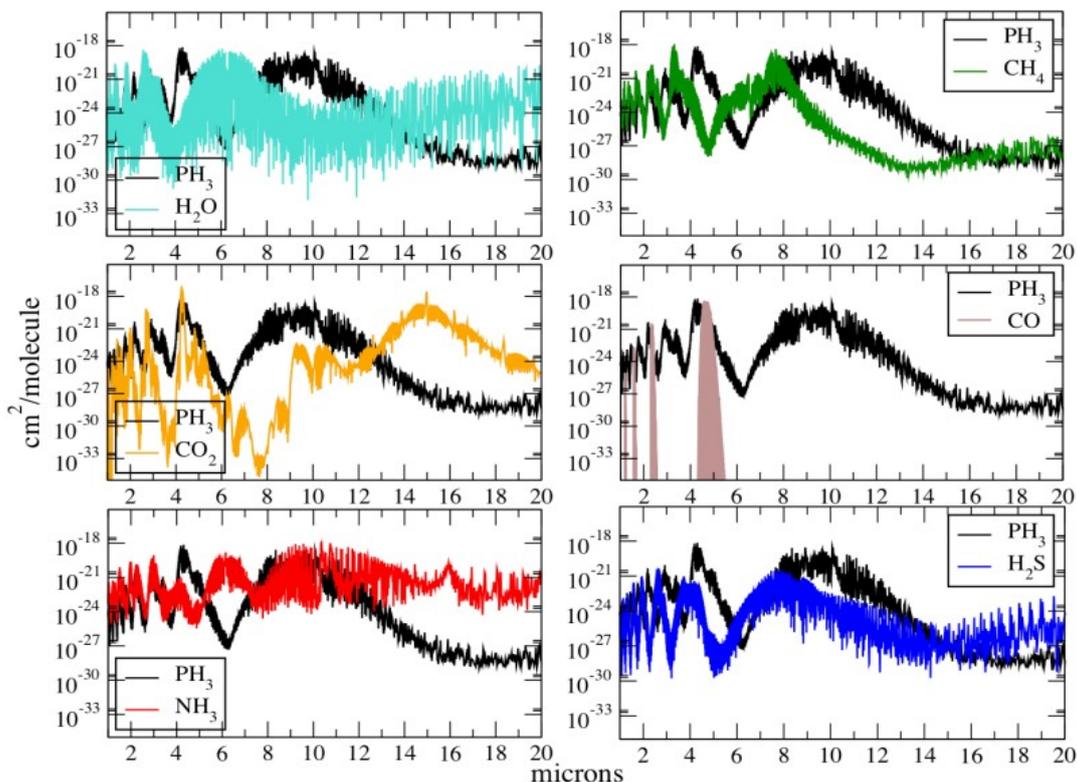


Figura 9: Confronto degli spettri di fosfina con altri gas molecolari a temperatura ambiente. L'intensità è sull'asse y in scala logaritmica con unità di misura $\text{cm}^2/\text{molecola}$ e lunghezza d'onda rappresentata sull'asse delle x in micron. Tutte le sezioni trasversali sono calcolate a pressione zero. La PH_3 , mostrata in nero, è distinguibile da tutte le altre molecole tramite le sue forti bande negli intervalli 2,7-3,6 μm , 4-4,8 μm e 7,8-11 μm . Figura presa da (Sousa Silva et al. 2020a)

La più forte banda della fosfina, nella regione 4-4,8 μm , è particolarmente importante quando si confronta la fosfina con tutti gli spettri disponibili delle molecole volatili. Tuttavia, la seconda più forte banda della fosfina, nella regione 7,8-11 micron, è facilmente oscurata da altri gas visto che assorbe in una regione particolarmente popolata, dove molte molecole hanno forti bande roto-vibrazionali.

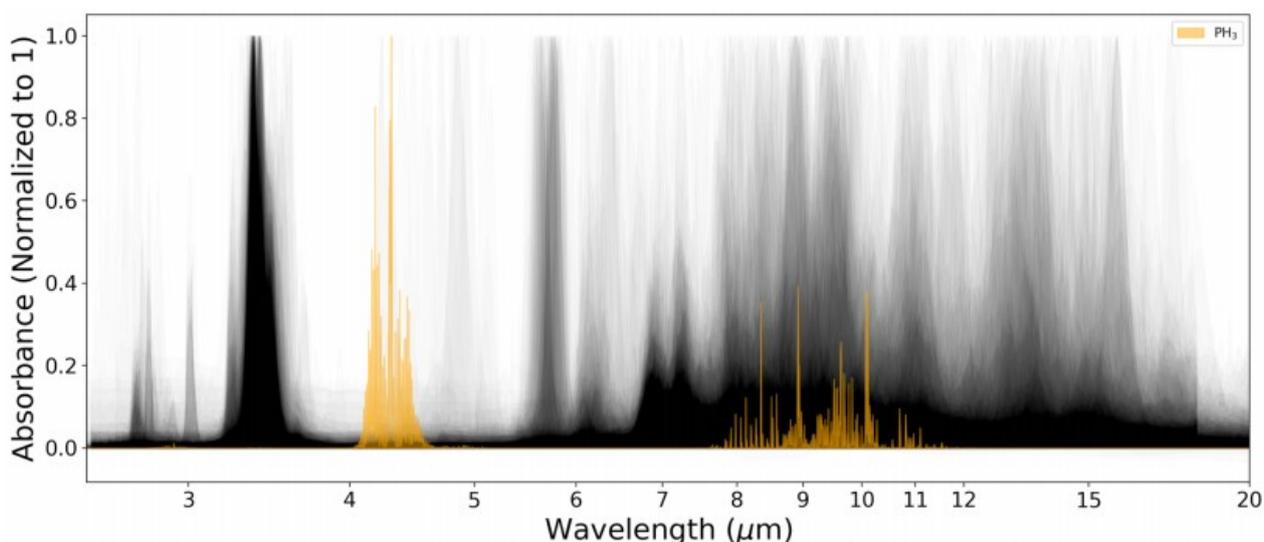


Figura 10: Confronto delle sezioni trasversali spettrali della fosfina (in arancione) con tutte le sezioni trasversali disponibili per le molecole che sono volatili a temperatura ambiente. L'intensità sull'asse delle y in una scala lineare che rappresenta l'assorbimento (normalizzato a 1) e la lunghezza d'onda rappresentata sull'asse x in μm , con il range spettrale tra 2.5-18.5 μm . Figura presa da Sousa-Silva et al. (2020a)

La banda più forte del PH_3 (4,0-4,8 μm) è facilmente distinguibile da altri gas, ma la banda larga a 10 micron può diventare oscurata da altre molecole.

È importante notare che, al di fuori delle 534 molecole per le quali ci sono spettri disponibili, ci sono solo una dozzina che sono stati adeguatamente misurati o calcolati. Ci sono inoltre centinaia di molecole volatili che potrebbero contribuire a

bande atmosferiche per le quali non c'è uno spettro disponibile. Sono quindi necessari ulteriori studi per rivelare la completa estensione del confronto spettrale messo in risalto in questo grafico.

2.5.6 Fosfina: falsi positivi

La formazione della fosfina sui pianeti rocciosi e temperati è termodinamicamente sfavorita a differenza della produzione di metano o solfiti di idrogeno. All'equilibrio termodinamico ci si può aspettare di trovare il fosforo in forma di PH_3 solo a $T > 800$ K e $P > 0,1$ bar. Questo è il motivo per cui la fosfina è stata trovata sia su Giove che su Saturno, dove si possono trovare queste temperature estreme. Bisogna notare che il punto critico dell'acqua è a 647 K, quindi non ci sono condizioni alla superficie che favoriscono sia la presenza di PH_3 che di acqua liquida. Di conseguenza in un pianeta roccioso e temperato è poco plausibile che il PH_3 possa essere prodotto senza intervento biologico, quindi la sua rilevazione in un tale ambiente è una promettente evidenza della presenza di attività biologica. Vediamo adesso i potenziali falsi positivi di questa molecola come biomarcatore gassoso e il loro impatto sulla concentrazione di fosfina globale.

2.5.7 Sproporzione tra fosfiti e fosfati:

Prendiamo in considerazione l'ipotesi che la fosfina possa formarsi geochimicamente come falso positivo attraverso riduzione di fosfati e fosfiti in PH_3 . Il fosfato è una forma di fosforo dominante sulla Terra. I fosfiti sono meno abbondanti ma sono stati rilevati sia in acque superficiali che in depositi minerari dove è plausibile che siano il

risultato di attività biologica. È stato postulato che la fosfite possa essere stata molto più abbondante nella Terra agli stati primordiali in condizioni anossiche.

È stata calcolata l'energia libera di Gibbs della formazione del PH_3 sia dai fosfati che dai fosfiti sotto condizioni geochimiche con Ph neutro. In tutti i casi la formazione del PH_3 è termodinamicamente sfavorita. Quindi la formazione della fosfina da fosfati e fosfiti è improbabile in assenza di un catalizzatore biologico. Può esserci sproporzione tra fosfiti e fosfina a $T > 323\text{K}$ e Ph acido, facendo crescere la possibilità che sistemi idrotermali generatori di fumarole nere (*black smokers*) potrebbero generare fosfina. Questi sistemi non dominano le emissioni vulcaniche sulla Terra, lasciando presagire che essi siano trascurabili produttori di fosfina su pianeti analoghi. Dall'altro lato se un pianeta avesse oceani acidi e caldi globalmente, allora ci sarebbe la possibilità teorica di produzione di fosfina abiotica, anche se solo in presenza di alte concentrazioni di H_2 , Ph molto basso e temperature molto alte. Considerato questo, è improbabile che questi oceani abbiano valori di Ph al di sotto di 4 e la formazione della fosfina è favorita solo a Ph vicini a 2. Questo scenario viene quindi considerato poco plausibile.

2.5.8 Fulmini

Vediamo adesso la possibilità di produzione della fosfina attraverso i fulmini. Le scariche di fulmini producono solo trascurabili quantità di specie ridotte di fosforo nell'atmosfera, inclusa la fosfina, ed è improbabile che producano notevoli flussi di PH_3 globalmente. Alcuni studi hanno esaminato la produzione di fosforo ridotto dai fosfati come risultato di scariche simulate in laboratorio. Solo una piccola quantità di fosforo viene ridotta in PH_3 attraverso questo processo. Similmente, la folgorite minerale, un vetro risultante da scariche di fulmini è stato proposto come sorgente di fosfina visto che potrebbe contenere specie di fosforo ridotte. Tuttavia queste sorgenti sono rare e localizzate, avrebbe quindi una minima influenza su scala globale, e non si è a conoscenza di reazioni cinematicamente favorite che promuoverebbero la conversione termodinamica dei fosfati in fosfina.

2.5.9 Vulcanismo:

Sulla Terra non si è a conoscenza della produzione di fosfina da parte di vulcani. I calcoli sulla produzione di fosfina attraverso il vulcanismo in una simulazione di Terra anossica hanno fatto vedere che solo tracce di fosfina potrebbero essere prodotte attraverso questo processo, con il tasso di produzione massimo predetto di 10^2 tonnellate l'anno, il quale corrisponde a $10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. È bene notare che la stima della massima produzione di fosfina attraverso il processo di vulcanismo riportato da Holland (1984) è fatto sotto l'assunzione di un pianeta altamente ridotto, che permette condizioni favorevoli per la produzione di fosfina vulcanica. La produzione di fosfina vulcanica in altri scenari planetari è ancora più improbabile. Si stima che la massima produzione di fosfina attraverso vulcani in ogni scenario planetario, perfino nelle atmosfere ricche di H_2 , è di almeno 7 ordini di grandezza inferiore dei flussi richiesti in superficie per la rilevazione.

2.5.10 deposito meteoritico

Infine consideriamo la possibilità di deposito meteoritico come sorgente di fosforo ridotto, che potrebbe portare alla produzione abiotica della fosfina. Specie ridotte di fosforo possono essere trovate in minerali meteoritici di schreibersite. La schreibersite $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ è presente nei meteoriti di ferro e nickel, ma non è presente nei corpi pietrosi o carbonacei. L'attuale tasso di accrescimento di materiale meteoritico sulla Terra è dell'ordine di 20-70 kilo-tonnellate/anno. È stata calcolata la massima produzione di fosfina da questa sorgente come segue: considerando che approssimativamente il 6% del materiale meteoritico è composto di iron/nickel e che questi meteoriti contengono una media di 0,25% di fosforo, e lavorando sotto assunzioni conservative dove la totalità di fosforo potrebbe essere idrolizzato a PH_3 , questi meteoriti potrebbero portare un massimo di 10 tonnellate di fosfina alla Terra ogni anno. Perciò il contributo da sorgenti meteoritiche alla quantità media di fosfina

è trascurabile. I calcoli sopra sono in accordo con le stime precedenti della produzione di fosfina attraverso sorgenti meteoritiche.

Perciò la produzione non biologica della fosfina non è favorita sui pianeti rocciosi temperati e non ci sono percorsi abiotici che possono produrre quantità rilevabili sugli esopianeti abitabili.

Concludo dicendo che, a differenza di molecole come l'ammoniaca e il metano, una rilevazione di fosfina su un pianeta temperato sembra essere spiegabile solo con la presenza di vita.

2.6 Conclusioni: plausibilità dell'utilizzo della fosfina come biomarcatore

Un biomarcatore gassoso ideale non ha falsi positivi abiotici, ha caratteristiche spettrali uniche, ed è poco reattivo, in modo da essere in grado di accumularsi in quantità sufficienti a essere identificabile sugli esopianeti.

La fosfina soddisfa due di questi criteri, è possibile associarla solamente con attività biologica, infatti come abbiamo visto la produzione di questa molecola da attività geochimica è altamente improbabile in un pianeta roccioso temperato.

La fosfina possiede tre bande forti negli intervalli: 2.7-3.6 μm , 4-4.8 μm e 7.8-11 μm , che sono distinguibili da altre specie gassose comuni che possono presentarsi nelle atmosfere degli esopianeti, come ad esempio la CO_2 , H_2O , CO , CH_4 e NH_3 . La più grande difficoltà che si riscontra nella rilevazione della fosfina per i flussi sulla superficie è la sua distruzione per la reattività con i radicali e la sua vulnerabilità alla fotolisi con i raggi UV. Nello scenario in cui la fosfina è più facilmente rilevabile (ossia un pianeta che orbita intorno a una stella nana di tipo M), la fosfina deve venir emessa ad un tasso di $10^{11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ per raggiungere i livelli adatti alla rilevazione sia attraverso spettroscopia a trasmissione che a emissione (per esempio utilizzando il JWST). Una tipologia di pianeta in cui potrebbe esserci un basso livello di radiazione UV sulla superficie sarebbe uno in cui è presente uno scudo UV oppure un'intensa nebbia, anche se questa potrebbe inibire la rilevazione della fosfina.

Lo studio condotto da Sousa Silva et al. (2020a) ci indica che, per flussi in superficie alti ma plausibili, ossia 10^{12} - 10^{14} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (a seconda dello scenario planetario), la fosfina è in grado di entrare nella fase di *runaway* (*aumento esponenziale*).

Se questo *runaway* avviene, la fosfina diventa facilmente rilevabile ma protegge anche diversi gas dalla distruzione attuata dai radicali e rapidamente fa cambiare la composizione dell'atmosfera planetaria.

Per confronto, i flussi in superficie del metano sono di $1,2 \times 10^{11}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, quindi affinché la fosfina venga prodotta in quantità rilevabili sui pianeti orbitanti stelle attive, deve essere emessa ad un tasso comparabile con quello del metano sulla Terra.

Sulla Terra la fosfina può raggiungere alte concentrazioni, fino a 10^{14} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ in prossimità degli impianti di depurazione. È plausibile che una complessa biosfera anaerobica, potrebbe raggiungere una produzione globale di fosfina comparabile al tasso di produzione trovato in ambienti isolati sul nostro pianeta. In questi ambienti anossici, la fosfina sarebbe rilevabile sia con spettroscopia a trasmissione che ad emissione per pianeti intorno a stelle nane di tipo M.

Le prospettive per la rilevazione di fosfina da parte dei telescopi del prossimo futuro sono incerte. Tuttavia, le regioni dello spettro dove la fosfina è spettroscopicamente attiva sono simili a quelle di altre molecole importanti dell'atmosfera, ad esempio l' H_2O e la CH_4 . Di conseguenza, la ricerca della fosfina può essere portata avanti senza costi osservativi addizionali nella ricerca di altre specie molecolari che caratterizzano l'abitabilità di un esopianeta. In conclusione, se la fosfina viene rilevata su un pianeta temperato, è un biomarcatore estremamente promettente, vista la mancanza di falsi positivi che generano alti flussi che porta a ipotizzare la sua produzione esclusivamente attraverso attività biologica.

3. Le osservazioni di fosfina su Venere

3.1 Le condizioni estreme di Venere

Per quanto riguarda la massa e la struttura, Venere è un pianeta molto simile alla Terra, ha un'atmosfera composta al 96,5 % di anidride carbonica e il restante 3,5% è azoto, e a differenza della Terra non ha un ciclo del carbonio per incorporare questo elemento nelle rocce o nelle strutture di superficie e non esistono organismi, come le piante sulla Terra, che possono assorbirla in biomassa. A causa di un forte effetto serra, le condizioni sulla superficie sono molto diverse da quelle terrestri. I gas prodotti dall'attività vulcanica hanno portato Venere a raggiungere una temperatura di 465°C nel corso del tempo, anche a causa di un fenomeno detto effetto serra a “valanga” che una volta instaurato non fa che aumentare senza la possibilità che un fenomeno naturale possa contrastarlo. L'accumulo continuo di gas porta inoltre all'instaurarsi di una forte pressione atmosferica; infatti sul suolo di Venere ha raggiunto il valore di 9,5 MPa, 92 volte quella della Terra.

Alle temperature eccessive si aggiunge una pioggia corrosiva di acido solforico (H_2SO_4) che viene a crearsi con la combinazione di anidride solforosa (SO_2), il vapor d'acqua e l'idrogeno.

In queste condizioni è altamente improbabile che esista qualsiasi forma di vita basata sul carbonio, proprio perché il calore elevato non permetterebbe il crearsi di molecole complesse, quali sono quelle degli organismi viventi.

Proprio per questo motivo la rilevazione, avvenuta nel 2020, della riga di assorbimento a 1,12 mm, che è stata interpretata con la presenza di fosfina, desta molto stupore. Come abbiamo visto nel precedente capitolo infatti, la fosfina non ha praticamente sorgenti abiotiche che generino quantità sufficienti per la rilevazione su un altro pianeta e sulla Terra è prodotta solo da attività antropiche e da attività microbica.

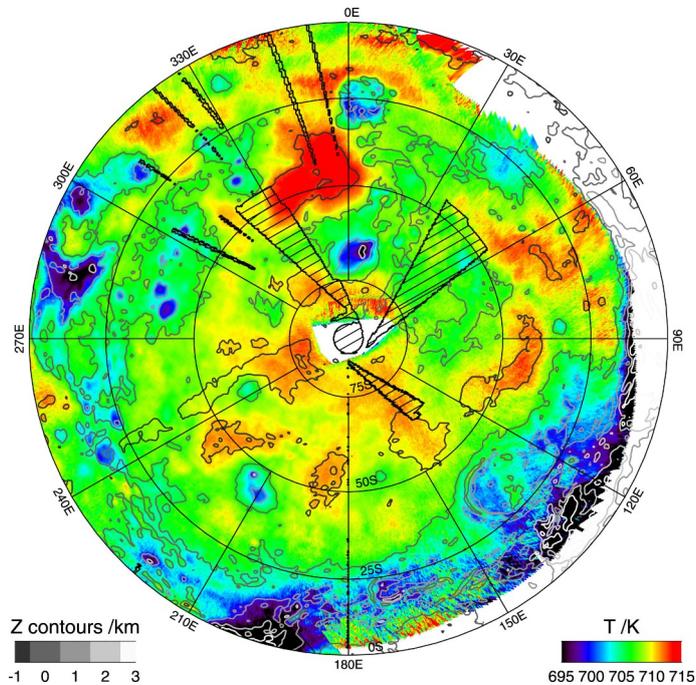


Figura 11

Mappa di temperatura dell'emisfero sud di Venere.

Immagine ottenuta dall'ESA.

3.2 La possibile presenza di Fosfina nelle nuvole di Venere

Agli albori del sistema solare si pensa che Venere sia stato nella zona abitabile e contenesse oceani sulla superficie, non si sa esattamente per quanto tempo Venere sia rimasto abitabile ma si è ipotizzato che lo sia rimasto fino a 715 milioni di anni fa.

Si pensa che la vita microbica che potrebbe essere stata presente sul pianeta in passato si sia adattata per selezione naturale alle condizioni estreme del pianeta. È stato ipotizzato che nelle regioni inferiori delle nuvole di Venere, dove la temperatura si mantiene tra 40 C° e 90 C° e la pressione a 1 bar, la vita possa aver trovato un ambiente stabile dove proliferare, le nuvole di Venere inoltre costituiscono un ambiente più esteso e stabile rispetto alle nuvole terrestri e contengono delle particelle che rimangono diversi mesi nell'atmosfera Venusiana. Un fattore che sfavorisce fortemente la presenza di vita nell'atmosfera venusiana però è l'attività dell'acqua, che si può parametrizzare tra 0 e 1, dove 1 è attività di pura acqua. Le

stime sulla concentrazione di acido solforico nelle nuvole di Venere vanno tra il 75% e il 96% , che porta l'attività dell'acqua a 0,1, un livello che non consente la presenza di vita per nessuno dei 3 domini, il limite si aggira intorno a 0,605 , che sembra impossibile da raggiungere nell'atmosfera Venusiana.

Rimane poi il problema della forte acidità nelle nuvole per via della presenza dell'acido solforico, che rende estremamente difficile la presenza di vita, infatti alcuni dei componenti essenziali alla vita come la conosciamo sulla terra sono instabili data la presenza di acido solforico, inclusi composti di carboidrati, acidi nucleici e proteine.

È bene notare che nessun organismo sulla terra può sopportare l'acidità generata da una concentrazione del 75% di acido solforico, che ridurrebbe i composti di carbonio che non hanno protezione in carbonio elementale. Quindi se la vita è presente su Venere deve aver sviluppato degli adattamenti che non hanno un analogo sulla terra.

Life in the Venusian Clouds ?

Arguments in favor

Habitable temperatures and pressures in continuous, stable cloud environment

Super-rotation of atmosphere and sufficient available energy, suitable for photosynthesis

If present, life in clouds likely evolved from past life on the Venusian surface

Availability of critical nutrients C,N,S & P



Presence of organics? phosphine?

Arguments against

Extremely low overall water activity, which appears to require unknown biochemical pathways to overcome

Sulfuric acid concentrations are in a range that life on Earth could not cope with

Likely lack of trace metals and hydrogen

Some speculative solutions to habitability challenges in the Venusian atmosphere:

- (1) Aerosols might be cells coated by elemental sulfur (S_8), absorbing UV radiation and allowing photosynthesis reactions to occur, which in turn causes disequilibrium conditions and permitting the possible presence of a primitive ecosystem [6]
- (2) Elemental sulfur is not wetted by sulfuric acid. Putative cells might only adhere to sulfuric acid droplets rather than being fully enveloped, thus lowering the water activity and acidity stress they would otherwise be exposed to [34]
- (3) In addition to sulfur, putative cells would also need to be coated by hydrophilic filaments to take up critical liquids [11]
- (4) Microbial life may have the ability to go through a spore state to lower the expected cell losses in the haze layer [11]

Figura 12

principali temi a favore e contro la possibilità della presenza di vita su Venere.

Immagine presa da (Dirk Schulze-Makuch et al. 2021)

3.2.1 Le rilevazioni della Fosfina su Venere

Nello studio di Greaves et al. 2020 si mostra la rilevazione di Fosfina nell'atmosfera Venusiana con una concentrazione di 20 ppb , attraverso l'utilizzo di 2 diversi telescopi a terra, con osservazioni fatte nel 2017 e nel 2019. Successivamente la rilevazione è stata corretta dagli stessi autori e la concentrazione risulta essere di 5-10 ppb al picco e una concentrazione globale di 1-4 ppb.

Non è ancora chiaro però se possa essere stato un errore dovuto alla rilevazione di anidride solforosa (SO_2) invece di Fosfina, di fatto la linea di assorbimento del PH_3 si trova a 1.123 mm (266,94 GHz) e quella del SO_2 1,1207 mm (267,5 GHz), quindi molto vicine.

Come detto in precedenza , nello studio di Sousa-Silva et al. 2020 si evidenzia come la Fosfina abbia caratteristiche spettrali uniche nell'infrarosso , purtroppo però la rilevazione di Greaves et al. 2020 verte su un'altro intervallo spettrale.

Sono necessarie quindi ulteriori rilevazioni per confermare la presenza di Fosfina su Venere, provare ad esempio ad effettuare la rilevazione nell'infrarosso sembra essere una strada perseguibile.

È importante notare che nello studio di Greaves et al. 2020 La fosfina rilevata è distribuita in modo eterogeneo, è stata infatti rilevata alle latitudini temperate ma non nelle zone polari, quest'evidenza è coerente con la produzione biologica, visto che la circolazione atmosferica nelle medie latitudini offre l'ambiente più stabile per la vita. Lo stupore nella rilevazione di Fosfina su Venere rimane sia che si ipotizzi la produzione tramite processi chimici sconosciuti , che se si pensa ad una produzione biologica, infatti , se viene prodotta chimicamente, ci si può chiedere come è possibile che venga continuamente prodotta nell'ossidata atmosfera di Venere.

Date le condizioni estreme di Venere sulla superficie , se ci sono forme di vita , sono probabilmente sotto forma di particelle di aerosol nelle zone meno estreme degli strati nuvolari. Per poter analizzare questi aerosol sono necessarie missioni che prelevino dei campioni adatti ad essere analizzati poi sulla Terra.

BIBLIOGRAFIA

Silva C. S. , *Phosphine as a Biosignature gas in Exoplanet Atmospheres*, in “ASTROBIOLOGY”, **volume 20**,2020, pagina 235

Schwieterman W. E. , *Exoplanet Biosignature: A review of remotely detectable Signs of Life*, in “ASTROBIOLOGY”, **volume 18**, 2018, pagina 663

Cockell C. S. , *Habitability: a review*, in “ASTROBIOLOGY”, **volume 16**, 2016, pagina 1

Walker S. I. , *Exoplanet Biosignatures: Future Directions*, in “ASTROBIOLOGY”, **volume 18**, 2018, pag. 779

Giuseppe G. , *ASTROBIOLOGIA. la ricerca di vita nello spazio* , **Padova** , **University press**, **2021**, pag. 160.

Greaves J. S. , *Phosphine in the cloud decks of Venus*, in “Nature Astronomy”,2020

Encrenaz T. s, *A stringent upper limit of the PH3 abundance at the cloud top of Venus*, in “Astronomy and Astrophysics”, **volume 643**, 2020

<https://it.wikipedia.org/wiki/Fosfina> (ultima modifica il 30 giugno 2021)

Schulze-Makuch D. , *The Case (or Not) for Life in the Venusian Clouds*, in “Life” , **volume 11**,2021, pag. 255.

