

sicas que reinam no meio interestelar e nos envelopes circunstelares e na atmosfera primitiva da Terra são extremamente diferentes. Experiências como as de Urey e de Miller, em que se produzem moléculas orgânicas complexas pela acção de descargas eléctricas ou de radiação ultravioleta sobre determinadas misturas gasosas, têm pou-

co a ver com o que se pode passar no meio interestelar. No entanto, o estudo das moléculas interestelares mostra que se podem sintetizar moléculas complexas em meios aparentemente muito pouco favoráveis, e isto constitui um encorajamento para os investigadores que se interessam pelo problema da origem da vida.

QUÍMICA ORGÂNICA INTERESTELAR

Eric Herbst (*)

I — O MEIO INTERESTELAR

Existe no plano da nossa galáxia, e no de outras idênticas à nossa, uma quantidade importante de matéria sob a forma de gás e de poeira. Esta matéria interestelar não é homogênea encontrando-se concentrada em regiões a que os astrónomos chamam «nuvens interestelares». Estas nuvens têm uma extensão de alguns anos-luz e são bastante frias; as estimativas da temperatura variam entre 10 e 50 K. A matéria é predominantemente gasosa, sendo cerca de 1% constituída por partículas de 0,1 micrómetro designadas por «poeira» ou «grãos». As densidades do gás variam de valores baixos da ordem de 100 cm^{-3} nas nuvens ditas «difusas» até valores elevados de talvez 10^6 cm^{-3} nas nuvens ditas «densas». Tal como a maioria do Universo, o gás das nuvens interestelares é constituído essencialmente por hidrogénio em qualquer das suas formas. Nas nuvens difusas o hidrogénio encontra-se essencialmente na forma atómica enquanto nas nuvens densas ele se encontra predominantemente na forma molecular. As abundâncias dos outros elementos na fase gasosa são inferiores às abundâncias cósmicas («depleted cosmic abundance ratios»), e são apresentadas na Tabela 1. As nuvens densas interestelares podem ser subdivididas em dois tipos: as nuvens negras, que são normalmente frias (10 K), e as nuvens moleculares gigantes que são locais de formação activa de estrelas, em que se observam estrelas recentemente formadas, e são um pouco mais quentes (50 K).

As moléculas interestelares são observadas tanto nas nuvens difusas como nas densas, se bem que as moléculas mais complexas se observam apenas nas regiões mais densas. Nas nuvens mais difusas a radiação das estrelas exteriores penetra facilmente nas nuvens e fotodissocia as espécies moleculares tornando impossível a complexificação molecular. Nas nuvens mais densas existe poeira suficiente para isolar as regiões interiores da nuvem da radiação estelar letal. A grande quantidade de poeira impede as observações na região visível do espectro mas não nas regiões rádio e das micro-ondas em que os comprimentos de onda são muito superiores ao tamanho das partículas de poeira não sendo essas radiações atenuadas por estas partículas.

Mais de cinquenta moléculas interestelares no estado gasoso foram até hoje descobertas no espaço

TABELA 1
Abundâncias dos elementos (a)

Elemento	Abundância
H	1.00
He	1.40×10^{-1}
O	1.76×10^{-4}
C	7.30×10^{-5}
N	2.14×10^{-5}
S	8.00×10^{-6}
Si	8.00×10^{-7}
Fe	3.00×10^{-7}
Na	2.00×10^{-7}
Mg	7.00×10^{-7}

(a) Os elementos mais pesados que o hélio apresentam abundâncias inferiores às abundâncias estelares normais. As abundâncias aqui apresentadas resultam do estudo da fase gasosa das nuvens difusas e a diminuição das abundâncias pensa-se ser devida à presença de poeira.

interestelar a partir sobretudo da radioastronomia. Estas moléculas estão inventariadas na Tabela 2, e a sua complexidade varia desde as moléculas diatómicas como H_2 e CO até ao nitrilo de onze átomos HC_9N , incluindo um vasta série de espécies orgânicas de complexidade intermédia. A observação destas moléculas faz-se normalmente através das suas riscas espectrais de emissão na região das radiofrequências e das micro-ondas. O espectro nestes domínios de frequência resulta das transições entre níveis quânticos rotacionais das moléculas em fase gasosa. Os espectroscopistas de micro-ondas estudaram no laboratório o espectro rotacional de um grande número de espécies estáveis em fase gasosa, o que permite aos radioastrónomos a identificação rápida de muitas das riscas de emissão observadas. Foram no entanto observadas no espectro interestelar algumas riscas não identificadas, designadas por riscas «U» (*). Estas são devidas a espécies instáveis — iões ou radicais moleculares — ou a espécies estáveis

(*) Department of Physics, Duke University, Durham, NC 27706, U.S.A.

(*) «U» de unidentified (Nota do tradutor).

TABELA 2
Moléculas interestelares observadas (a)

N.º de Átomos	Espécies
2	H ₂ , CH, CH ⁺ , CN, CO, CS, C ₂ , OH, SiO, NS, SO, SiS, NO, CO ⁺ , CS ⁺
3	H ₂ O, H ₂ S, HCN, HCO ⁺ , HOC ⁺ , HNC, HN ₂ ⁺ , CCH, OCS, SO ₂ , HNO, HCS ⁺ , NaOH(?)
4	NH ₃ , H ₂ CO, H ₂ CS, HNCO, CCCN, HCNS, C ₃ H(?)
5	CH ₂ CO, CCCCH, H ₂ CNH, H ₂ NCN, HCOOH, HCCCN
6	CH ₃ OH, CH ₃ CN, HCONH ₂ , CH ₃ SH
7	CH ₃ NH ₂ , CH ₃ CCH, CH ₃ CHO, C ₂ H ₃ CN, HC ₅ N
8	HCOOCH ₃ , CH ₃ CCCN
9	CH ₃ OCH ₃ , C ₂ H ₅ OH, HC ₇ N, C ₂ H ₅ CN
11	HC ₉ N

(a) Todas as variantes isotópicas se encontram excluídas da lista.

cujo espectro ainda não foi obtido em laboratório. Algumas moléculas já foram identificadas a partir do espectro interestelar apesar da ausência de estudos laboratoriais. Estas espécies, entre as quais se incluem HCO⁺, HN₂⁺, HNC e CCH, foram identificadas através da conjugação de cálculos de frequências a partir da química quântica, da previsão das características espectrais e do conhecimento experimental de espécies quimicamente semelhantes. A identificação interestelar foi confirmada, para todas estas espécies por experiências laboratoriais ulteriores. Mesmo no caso de espécies estáveis nas condições laboratoriais acontece frequentemente que o espectro rotacional não é conhecido para frequências de micro-ondas superiores a 100 GHz(*). As medidas, que recentemente realizámos na Universidade de Duke, do espectro de formato de metilo a altas frequências permitiu a atribuição de quase 100 riscas interestelares até então não identificadas.

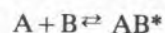
O estudo do espectro molecular nas nuvens densas interestelares permite aos astrónomos obter informações não só sobre as concentrações das diferentes moléculas como também sobre as condições físicas reinantes nas nuvens (temperatura, densidade do gás, grau de homogeneidade). Para além do hidrogénio molecular, todas as espécies moleculares são constituintes minoritários das nuvens. Por exemplo, na conhecida nuvem molecular Orion observam-se as seguintes concentrações (relativas ao H₂): CO/H₂ ≈ 4,3 × 10⁻⁵, H₂O/H₂ ≈ 4,3 × 10⁻⁶, HCO⁺/H₂ ≈ 4,3 × 10⁻⁹, CH₃OCH₃/H₂ ≈ 8,3 × 10⁻⁹. Apesar das «abundâncias» relativas, é grande a quantidade de matéria contida nas moléculas orgânicas interestelares. Para

uma nuvem de massa igual a 10³ vezes a massa do Sol, a quantidade de éter dimetilico (CH₃OCH₃) presente é maior que a massa do nosso planeta! Encarado deste ponto de vista, a química interestelar é de facto um tema importante.

II — A QUÍMICA NAS NUVENS INTERESTELARES

A observação de uma grande variedade de espécies moleculares nas nuvens densas interestelares levanta o problema de saber como e onde essas espécies foram sintetizadas. A maioria dos «astroquímicos» acha que as moléculas são produzidas localmente («in situ»), nas nuvens em que são observadas. Dado que as densidades e temperaturas das nuvens interestelares são muito baixas quando comparadas com as condições terrestres, as escalas de tempo dos processos químicos são aí muito mais dilatadas. Alguns astrónomos acham no entanto que as moléculas são produzidas em regiões de maior densidade gasosa, com grande quantidade de poeira, e temperaturas mais moderadas como acontece em algumas atmosferas estelares; as moléculas seriam aí produzidas e depois transportadas para as nuvens. Existem vários argumentos contra esta possibilidade. Em primeiro lugar as moléculas seriam provavelmente fotodissociadas pela radiação estelar antes de terem podido atingir uma nuvem densa. Em segundo lugar, as moléculas interestelares observadas apresentam importantes anomalias no fraccionamento isotópico, anomalias essas que são características dos processos químicos a baixas temperaturas. Em terceiro lugar, como tentaremos mostrar em seguida, as moléculas nas nuvens são continuamente destruídas por processos químicos pelo que terão que existir processos de formação contínua. Finalmente, apesar de algumas moléculas complexas terem sido observadas numa atmosfera estelar (IRC + 130216), elas não são observadas em grande número de outras situações do mesmo tipo ao passo que são detectadas em muitas nuvens interestelares através de regiões muito extensas, da ordem dos 100 anos luz. Parece pois razoável sugerir que as moléculas se formam nas nuvens em que são observadas, mesmo sendo enormes as escalas de tempo dos respectivos processos de formação. Essas moléculas formam-se a partir de material atómico originalmente ejectado de determinadas fontes como atmosferas estelares, nébulas planetárias e supernovae, que são simultaneamente reconhecidas como fontes de poeira interestelar. Os átomos e partículas de poeira ejectados podem, em determinadas condições, tornar-se gravitacionalmente ligados e formar uma nuvem interestelar.

Que tipo de química poderá ocorrer nas condições físicas das nuvens densas interestelares? Consideremos em primeiro lugar as reacções em fase gasosa. A baixa densidade do gás limita as reacções possíveis àquelas que envolvem colisões binárias. Concretamente estão excluídas as colisões «a três corpos» em que duas espécies A e B entram em contacto e formam um complexo de colisão AB* de curto tempo de vida que é estabilizado por colisão com um terceiro corpo C:



O processo (1) é impossível nas nuvens interestelares dado que o complexo de colisão AB* se dissocia em A e B muito antes que ocorra uma colisão com C. Este

(*) 1 GHz = 10⁹ Hz.

processo designado por «associação a três corpos» é frequentemente observado em laboratório e constitui um mecanismo de síntese de moléculas complexas a partir de moléculas mais simples.

As baixas temperaturas das nuvens interestelares impedem a ocorrência de qualquer reacção endotérmica ou de qualquer reacção exotérmica com energia de activação significativa. Isto pode compreender-se analisando a conhecida equação de Arrhenius para a constante de velocidade k de uma reacção à temperatura T :

$$k(T) = A(T) \exp(-E_a/k_B T) \quad (2)$$

em que $A(T)$ é o factor pré-exponencial pouco dependente da temperatura, E_a é a energia de activação e k_B a constante de Boltzmann. Para a maioria das reacções exotérmicas entre moléculas neutras, $E_a \sim 1$ eV. Se substituirmos $E_a \sim 1$ eV e $T = 10$ -50 K na relação (2), verificamos imediatamente que as reacções com energias de activação desta ordem são extremamente lentas às temperaturas das nuvens interestelares. Existem algumas reacções entre espécies neutras que não possuem energia de activação: são reacções que envolvem quer átomos, quer radicais. Este tipo de reacção pode ocorrer «rapidamente» nas nuvens interestelares.

Muito mais importantes do que estas reacções são no entanto as reacções exotérmicas ião-molécula nas quais um ião atómico ou molecular A^+ reage com uma espécie neutra B para formar produtos:



As reacções exotérmicas ião-molécula *raramente* possuem energia de activação e são conhecidas por terem factores pré-exponenciais elevados e independentes da temperatura ($A \approx 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Como se verificou em laboratório, são reacções bastante rápidas mesmo a temperaturas próximas de 10 K. Os iões positivos formam-se nas nuvens densas quando os raios cósmicos (que são núcleos de alta energia que viajam através do espaço) penetram no interior da nuvem e arrancam electrões às espécies atómicas e moleculares.

Como é que as reacções ião-molécula podem produzir moléculas complexas a partir de moléculas mais simples? Consideremos a reacção entre o ião diatómico AB^+ e a espécie neutra CD (as letras A , B , C e D representam átomos):



Nesta reacção duas espécies diatómicas reagem entre si para formar uma espécie triatómica e um átomo. A espécie triatómica pode então reagir para formar espécies ainda mais complexas. Portanto, desde que existam moléculas diatómicas, as reacções ião-molécula podem sintetizar moléculas maiores. Então, como se podem formar as moléculas diatómicas? O único processo em fase gasosa capaz de o fazer é um processo binário no qual dois átomos se aproximam e «colam». Este processo é chamado associação radiativa e envolve a estabilização de um complexo reacacional instável por emissão de um fóton:



Trata-se de um processo pouco eficaz nas condições normais e que é difícil de observar no laboratório dado que a associação a três corpos (processo (1)) é de longe

mais rápido nas condições laboratoriais. No entanto, a densidades da ordem de 10^{11} cm^{-3} prevê-se que a associação radiativa seja dominante. As constantes de velocidade das reacções de associação radiativa podem ser calculadas para diferentes sistemas átomo-átomo através dos métodos da mecânica quântica, e esses cálculos conduzem a uma vasta gama de valores. Do ponto de vista da astronomia o processo mais importante é aquele em que se forma H_2 a partir de dois átomos de hidrogénio, e isso porque H_2 é a molécula predominante nas nuvens densas interestelares. Infelizmente a constante de velocidade desta reacção é demasiado pequena para explicar a concentração observada ou «abundância» de H_2 . Este facto levou os astrónomos a considerar outros processos para a síntese de H_2 e de outras moléculas, nomeadamente processos realizados à superfície dos grãos.

Os processos químicos realizados à superfície dos grãos podem ser visualizados como reacções de associação a três corpos em que os grãos desempenham o papel de terceiro corpo. Consideremos dois átomos de hidrogénio que colidem com um grão interestelar. Pouco se sabe acerca da composição dos grãos mas faz parte do consenso considerar que eles são constituídos por um núcleo de substâncias refractárias envolvido por uma crosta formada por espécies adsorvidas ao gás interestelar. Um grão sólido heterogéneo desta natureza não deve actuar como catalizador mas antes como superfície sobre a qual podem ser adsorvidas diferentes espécies. Pensa-se que os átomos de hidrogénio se colam a estes grãos frios numa elevada percentagem de colisões e que podem migrar livremente na sua superfície. Ao colidirem mutuamente à superfície, os átomos de hidrogénio formam um complexo de colisão H_2^* que se estabiliza cedendo o seu excesso de energia ao grão. A molécula de H_2 recentemente formada está fracamente ligada ao grão e evapora-se da sua superfície, mesmo às baixas temperaturas interestelares. Cálculos pormenorizados mostram que este cenário explica de facto a abundância observada para H_2 nas nuvens densas.

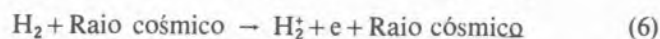
Foram realizados diversos esforços no sentido de utilizar o cenário atrás descrito para explicar a formação de moléculas diferentes de H_2 . No entanto esses esforços não foram coroados de grandes êxitos. O problema essencial que se coloca neste contexto é que, com excepção do H_2 , as outras moléculas não têm tendência a ser ejectadas para a fase gasosa mas permanecem adsorvidas na crosta dos grãos. Isto porque a energia de adsorção das moléculas diferentes de H_2 é suficientemente elevada para que às baixas temperaturas interestelares, a probabilidade de evaporação seja nula mesmo num período de tempo relativamente longo. Existem ainda outros problemas mas que são menos importantes do que o da evaporação atrás referido. Muitos astrónomos consideram pois que todas as moléculas gasosas, excepto H_2 , são provavelmente formadas através de sínteses em fase gasosa.

Existe uma forte evidência para esta hipótese de uma química interestelar em fase gasosa — a química interestelar parece ser bastante específica. Há moléculas que são abundantes ao passo que outras espécies similares não são sequer detectadas. Esta característica é evidente nas nuvens difusas nas quais se observam espécies diatómicas como CH^+ , CH e OH , mas em que a espécie NH não é detectada. Um análise mais profunda das nuvens difusas mostra que a ausência de espécies

como NH é quantitativamente explicada por uma química em fase gasosa: muito simplesmente não existe um mecanismo exotérmico rápido para a formação de NH. Para além disso, os modelos baseados numa química em fase gasosa reproduzem satisfatoriamente as abundâncias observadas para as diferentes espécies.

III — MODELOS PORMENORIZADOS PARA A QUÍMICA EM FASE GASOSA

Como se poderão sintetizar moléculas interestelares (para além de H₂ produzida na superfície dos grãos) através de reacções ião-molécula e partindo de um gás atómico? Em vez de escrevermos sequências de reacções químicas para uma grande variedade de espécies, consideremos antes um caso específico, o de H₂O, uma molécula abundante nas nuvens densas. Ao colidir com H₂, os raios cósmicos produzem iões H⁺ e H₃⁺:



A reacção (8) e muitas das que discutiremos em seguida foram estudadas em laboratório (estas reacções serão identificadas com um asterisco). O ião H₃⁺ reage com o oxigénio atómico para iniciar uma sequência que conduz à formação do ião H₃O⁺:



O ião H₃O⁺ não reage com H₂ mas pode eventualmente recombinar-se com electrões. É um facto conhecido que as reacções de recombinação ião-electrão são tanto mais rápidas quanto menor a temperatura. Estas reacções são *dissociativas* isto é dão origem a produtos neutros constituídos por menos átomos do que o ião reagente. No caso do H₃O⁺ temos:



formando-se pois tanto água como o radical hidroxilo (OH). A razão entre as quantidades dos produtos neutros formados nesta reacção (e em muitas outras do mesmo tipo) não foram infelizmente ainda determinadas experimentalmente pelo que têm que ser calculados aproximadamente. As espécies H₂O e OH são em seguida consumidas por reacções em fase gasosa. A espécie estável H₂O reage apenas com iões enquanto que o radical OH reage também com espécies neutras como o oxigénio atómico:



produzindo assim oxigénio molecular.

Muitas outras moléculas podem ser formadas e destruídas por outros tipos de reacções. Estas reacções podem ser introduzidas em modelos para calcular as abundâncias moleculares através da solução de sistemas de equações cinéticas. Consideremos o caso de OH. Se esta espécie é produzida através da reacção

(13) e consumida pela reacção (14), a sua abundância em função do tempo é dada pela equação cinética

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_{13} [\text{H}_3\text{O}^+] [e] - k_{14} [\text{OH}] [\text{O}] \quad (15)$$

em que os «*k*» são constantes cinéticas e os símbolos «[]» designam concentrações. Equações do mesmo tipo podem escrever-se para todas as espécies incluídas no modelo. O sistema de equações diferenciais pode então ser resolvido tendo em conta a densidade total do gás e introduzindo a hipótese adicional de que as abundâncias relativas dos elementos são as apresentadas na Tabela 1.

O método mais simples para resolver o sistema de equações é postular a aproximação do «estado estacionário». Nesta aproximação todas as derivadas são consideradas nulas. Este método foi utilizado por W. Klemperer e eu próprio na nossa anterior modelização das nuvens densas interestelares. O modelo, que consistia em 100 reacções envolvendo 35 espécies cujo tamanho ia até quatro átomos, reproduz satisfatoriamente muitas das abundâncias moleculares observadas. A partir de então foram elaborados modelos de estado estacionário mais complexos. No entanto ainda não estamos certos de a condição de «estado estacionário» poder ser alguma vez realizada. Pode fazer-se uma estimativa segundo a qual os processos químicos demoram $\approx 10^7$ anos a atingir o estado estacionário. Por outro lado, o tempo de vida das nuvens interestelares, antes do seu colapso para formar novas estrelas, varia de 10^6 a 10^8 anos. Finalmente, pensa-se que basta um período de tempo inferior a 10^6 anos para que todas as espécies da fase gasosa sejam adsorvidas à superfície dos grãos. Os modelos mais recentes das nuvens densas são modelos dependentes do tempo; quer dizer, as equações cinéticas foram resolvidas numericamente em função do tempo. Os resultados indicam que ao fim de um período de tempo de apenas $\sim 10^5$ ou 10^6 anos as abundâncias das espécies poliatómicas mais pequenas são aproximadamente iguais ou mesmo superiores aos valores correspondentes ao estado estacionário. A situação actual dos modelos da química em fase gasosa pode ser descrita da seguinte maneira: estes modelos reproduzem muitas abundâncias observadas para as moléculas poliatómicas mais pequenas (até 4 ou 5 átomos) e não requerem uma escala de tempo demasiado longa. *No entanto, estes modelos não têm nenhuma das espécies moleculares mais complexas hoje observadas nas nuvens densas!*

IV — AS MOLÉCULAS COMPLEXAS

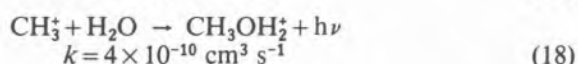
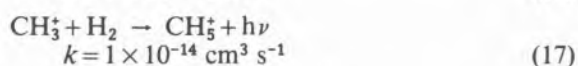
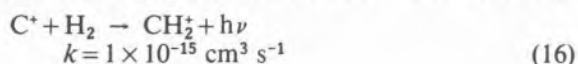
Porque é que as espécies complexas não foram incluídas nos modelos detalhados das nuvens densas? Simplesmente porque para produzir as espécies moleculares mais complexas através de sequências de reacções ião-molécula e ião-electrão, é necessário recorrer a um conjunto muito mais vasto de reacções. Mais vasto o conjunto de reacções necessárias, maior a probabilidade de que uma reacção endotérmica seja necessária. Verificou-se que era impossível construir sequências de reacções constituídas apenas por reacções *exotérmicas* do tipo ião-molécula e ião-electrão, que conduzissem à produção de moléculas complexas.

Para ultrapassar esta dificuldade, eu e outros defendemos a possibilidade de as reacções de asso-

ciação radiativa ião-molécula poderem servir de base para a síntese de iões moleculares complexos. Neste processo, um ião molecular A^+ e uma espécie neutra B unem-se através da emissão de um fóton, como já discutimos precedentemente para o caso da associação radiativa entre espécies monoatômicas. Os estudos teóricos aprofundados realizados por mim, por David Bates, Michael Bowers e outros, mostram que as constantes de velocidade das reacções de associação radiativa ião-molécula,

- (i) são fortemente, e inversamente, dependentes da temperatura,
- (ii) aumentam dramaticamente com o aumento do número de átomos das espécies reagentes,
- (iii) aumentam dramaticamente com o aumento da energia de ligação nos produtos.

Prevêem-se pois velocidades de reacção favoráveis para sistemas de iões moleculares complexos e espécies neutras, colidindo a baixa temperatura, para formar iões fortemente ligados. Consideremos as seguintes constantes de velocidade calculadas a 10 K (notar que a constante de velocidade colisional é $\approx 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$):



Como podemos ver pelos exemplos anteriores, o ião CH_2^+ produz-se numa entre 10^6 colisões, ao passo que o ião mais complexo $CH_3OH_2^+$ se produz praticamente em todas as colisões. A verificação experimental destes e de outros cálculos relativos a reacções de associação radiativa é dificultada pela presença de associações a três corpos nas condições de pressão típicas obtidas no laboratório. Foi no entanto possível realizar algumas medidas de velocidade de associações radiativas e os resultados obtidos estão em acordo razoável com a teoria. A procura de um mecanismo que explicasse a síntese de moléculas complexas no espaço conduziu assim a um novo tipo de processo reaccional susceptível de ser observado em laboratório.

Como é que as reacções de associação radiativa se inserem no conjunto das reacções ião-molécula? Consideremos em primeiro lugar a produção do metano a partir do ião abundante C^+ . Este ião não reage exotermicamente com H_2 para produzir CH^+ :

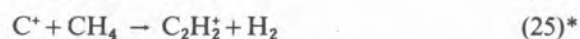


No entanto a associação radiativa que leva à formação de CH_2^+ conduz à formação de metano através da sequência

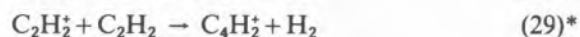


É importante salientar aqui, para se compreender o que vem a seguir, que a destruição de CH_3^+ por H_2 é relativamente lenta e que, consequentemente, CH_3^+ é uma espécie interestelar importante e relativamente abundante. Uma vez formada, a molécula de CH_4

pode reagir com C^+ para formar espécies neutras ou iónicas contendo dois átomos de carbono:



Uma grande variedade de reacções podem então levar à formação de hidrocarbonetos mais complexos. Por exemplo, reacções de «condensação» do tipo



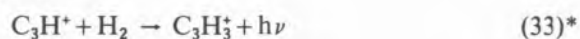
seguidas de



São também importantes as reacções que envolvem o ião C^+ tais como



seguida de



e



Finalmente, são também importantes as reacções que envolvem o átomo neutro de carbono. Consideremos como exemplo as reacções seguintes



que competem com outros processos na formação de hidrocarbonetos complexos. Nas reacções ião-electrão atrás mencionadas são também produzidas outras espécies neutras. Limitei-me aqui a indicar os caminhos que conduzem às espécies neutras mais complexas.

Estudos laboratoriais recentes sobre as reacções de associação a três corpos revelam que muitas das reacções de associação ião hidrocarboneto — H_2 possuem uma energia de activação considerável. Podemos considerar que as reacções de associação radiativa correspondentes possuem também energias de activação demasiado elevadas para se poderem realizar nas condições do espaço interestelar. Tais reacções não podem pois ser incluídas nos modelos. Um exemplo destas reacções é



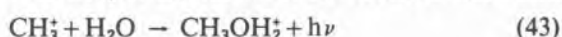
Apesar deste impedimento, mostrei num artigo recente (ver *Sugestões de Leitura*) que as abundâncias de espécies hidrocarbonadas complexas observadas, tais como C_3H_4 (metilacetileno) e C_4H , podem ser razoavelmente explicadas no contexto de um modelo de estado estacionário da química em fase gasosa, em determinadas condições que serão discutidas adiante.

Nitrilos como o HC_3N podem ser produzidos a partir de hidrocarbonetos ionizados por reacção com

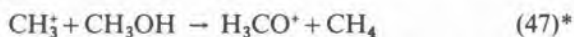
átomos de azoto. Por exemplo a sequência reaccional



Que se passa com espécies como o éter dimetilico, o metanol, o acetaldeído e o etanol? Os trabalhos recentes de Devid Smith, Nigel Adams, Wes Huntress e George Mitchell sugerem que estas espécies se formam a partir de iões precursores como CH_3^+ através de reacções de associação radiativa ou ião-electrão tais como



As velocidades das reacções de associação radiativa relevantes podem ser calculadas teoricamente. As constantes de velocidade assim obtidas são por vezes contestadas devido ao facto de estas reacções estarem em competição com os canais reaccionais exotérmicos normais. Por exemplo, a reacção (45) encontra-se em competição com



A teoria das velocidades da associação radiativa não foi ainda desenvolvida pormenorizadamente no caso de reagentes que podem *também* participar nas reacções exotérmicas normais; parece no entanto ser de prever uma diminuição da velocidade, relativamente à situação em que estão ausentes mecanismos reaccionais competitivos.

V — UM NOVO MODELO PORMENORIZADO

Em colaboração com Chun Leung do Instituto Politécnico de Rennselaer e Walter Huebner do Laboratório Nacional de Los Alamos, estive activamente envolvido na tentativa de incorporar as reacções discutidas na secção IV num modelo pormenorizado, e dependente do tempo, da química das nuvens densas interestelares que inclui uma amostra representativa de moléculas complexas. Os nossos cálculos, contidos num artigo que acaba de ser submetido ao *Astrophysical Journal*, baseiam-se num modelo que inclui 200 espécies e para cima de 1800 reacções químicas! Este modelo permite analisar a evolução ao longo do tempo das abundâncias de um conjunto de espécies atómicas e diatómicas representativas das nuvens difusas. As condições físicas da nuvem (temperatura, densidade do gás, extinção da radiação estelar exterior) são consideradas constantes. As espécies gasosas são simultaneamente formadas e destruídas por reacções em fase gasosa (com excepção do H_2 que é formado à superfície dos grãos). Não é considerada a adsorção de espécies moleculares à superfície dos grãos. Este estudo tem limitações óbvias que serão futuramente removidas.

Os nossos resultados mostram que se podem produzir espécies moleculares complexas como HC_3N , HC_5N , C_4H , CH_3OH , CH_3OCH_3 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, a partir de uma química em fase gasosa e em concentrações em acordo satisfatório com os valores observados. *No entanto este acordo verifica-se apenas em períodos de tempo anteriores ao estabelecimento do estado estacionário a $\geq 10^7$ anos.* Ainda de acordo com os resultados

deste modelo, verifica-se que as concentrações das espécies mais complexas atingem um valor máximo ao fim de 10^5 - 10^6 anos e depois decrescem significativamente até valores muito inferiores aos observados pelos astrónomos. Qual a razão para esta estranha dependência do tempo? Numa nuvem difusa a forma dominante do elemento carbono é o ião atómico C^+ . À medida que a nuvem evolui a concentração de C^+ diminui e a concentração do carbono atómico neutro aumenta. Depois de $\approx 10^4$ anos o carbono atómico C torna-se a forma dominante do carbono. Mais tarde, e para densidades superiores a 10^3 cm^{-3} , a concentração de C diminui e o monóxido de carbono, CO torna-se o maior repositório de carbono. Se repararmos nas sequências reaccionais conducentes às moléculas complexas discutidas na secção IV, verificamos imediatamente que estas se baseiam no ião C^+ e no carbono atómico C . Não é pois surpreendente que as concentrações de moléculas complexas diminuam se diminuirmos as concentrações de C e de C^+ . Este resultado, obtido com base no modelo dependente do tempo, está de acordo com os meus cálculos precedentes, e necessariamente mais limitados, relativos à abundância de hidrocarbonetos, cálculos esses que postulavam o estado estacionário. A partir desses cálculos eu concluí que a abundância dos hidrocarbonetos *só poderia aumentar em condições de elevada concentração de C*.

Haverá alguma evidência para a existência de carbono atómico nas nuvens densas interestelares? Tom Phillips e P.J. Huggins observaram recentemente esta espécie em nuvens moleculares gigantes e deduziram para ela uma concentração significativa. Dir-se-ia que o nosso trabalho teórico combinado com as observações de C sugere que as nuvens densas ainda não atingiram o estado estacionário, sendo portanto mais jovens do que 10^7 anos. Para obtermos conclusões mais definitivas acerca do tempo de vida das nuvens é necessário esperar pela introdução, no nosso modelo, da dependência no tempo das condições físicas. Outro aspecto talvez mais importante é que o nosso trabalho mostra que na fase gasosa das nuvens interestelares pode ocorrer uma química orgânica em extensão suficiente para explicar as observações, desde que estejam correctas as constantes de velocidade calculadas para as reacções de associação radiativa.

VI — TRABALHO FUTURO

Muito trabalho está ainda por realizar em diversas áreas. É importante que os experimentalistas estudem diversas reacções de associação radiativa a baixas temperaturas de forma a podermos verificar os coeficientes de velocidade calculados. É necessário realizar mais trabalho teórico e experimental para obtermos constantes de velocidade rigorosas para aqueles processos de associação radiativa que competem com os mecanismos exotérmicos normais. Uma vez bem compreendidas as velocidades das reacções de associação radiativa, podemos utilizá-las com menos erros em modelos detalhados das nuvens. Estes modelos podem ainda ser aperfeiçoados através da inclusão dos efeitos físicos dependentes do tempo. Não é satisfatório usar modelos que consideram a dependência no tempo da evolução química mas que não incluem a contracção gravitacional, a variação da temperatura e a adsorção das espécies gasosas à superfície dos grãos.

Neste longo caminho podemos esperar dar resposta a questões como: até que grau de complexidade podem crescer as moléculas interestelares, que acontece a estas moléculas quando as nuvens interestelares colapsam para formas proto-estrelas, estrelas e planetas e qual é a relação, se ela existir, entre a química orgânica interestelar e a biologia terrestre. O domínio da «astroquímica» já percorreu um longo caminho na sua curta vida de 10-15 anos, mas falta ainda muito para fazer.

SUGESTÕES DE LEITURA

Processos reaccionais nas nuvens interestelares

- W.D. Watson, *Reviews of Modern Physics* **48**, 513 (1976).
E. Herbst and W. Klemperer, *Physics Today* **29**, 32 (1976).
E. Herbst, N.G. Adams and D. Smith, *Astrophysical Journal* **169**, 329 (1983).

Modelos detalhados para química nas nuvens densas

- S.S. Prasad and W.T. Huntress, Jr., *Astrophysical Journal Supplement Series* **43**, 1 (1980).

- E. Herbst, *Astrophysical Journal Supplement Series* **53**, 41 (1983) (sobre a síntese dos hidrocarbonetos complexos).
T.E. Graedel, W.D. Langer and M.A. Frerking, *Astrophysical Journal Supplement Series* **48**, 321 (1982).

Reacções de associação radiativa

- W.T. Huntress, Jr. and G.F. Mitchell, *Astrophysical Journal* **231**, 456 (1979).
D. R. Bates, *Astrophysical Journal* **270**, 564 (1983).
E. Herbst, *Astrophysical Journal* **241**, 197 (1980).
E. Herbst, *Astrophysical Journal* **237**, 462 (1980).
L.M. Bass, P.P. Kemper, V.G. Anicich and M.T. Bowers, *Journal American Chemical Society* **103**, 5283 (1981).

Reacções ião-molécula

- D. Smith and N.G. Adams, in *International Reviews in Physical Chemistry* (ed. A.D. Buckingham, J.M. Thomas and B.A. Thrush) **1**, 271 (1981).

Fracçãoamento isotópico

- E. Herbst, *Astronomy and Astrophysics* **111**, 76 (1982) e referências aí incluídas.

Grãos

- J.M. Greenberg, in *Cosmochemistry and the Origin of Life* (ed. C. Ponnamperuma) (Reidel: Dordrecht, 1983), p. 71.

A EVOLUÇÃO QUÍMICA NO ESPAÇO — Uma fonte de moléculas prebióticas

J. Mayo GREENBERG (*)

RESUMO

No Laboratório de Astrofísica da Universidade de Leiden realizaram-se experiências de simulação laboratorial especialmente concebidas para estudar a evolução química da poeira interestelar no espaço e essas experiências mostram que a poeira contém a grande maioria do material orgânico do universo. Nestas experiências estudam-se os fotoprocessos de misturas de gelo a baixa temperatura (10 K) submetidas a uma radiação ultra-violeta de vácuo, simulando assim as condições interestelares. A diferença mais importante, mas necessária, reside nas escalas de tempo dos fotoprocessos. Uma hora no laboratório equivale a um milhar de anos nas regiões pouco densas do espaço e a qualquer coisa como entre dez mil e um milhão de anos no interior das nuvens moleculares densas. O produto final do fotoprocessamento do material dos grãos realizado no laboratório é um resíduo não-volátil de cor amarela, solúvel em água e metanol. O peso molecular é superior a meia centena. O espectro da absorção no infra-vermelho indica a presença de grupos ácido carboxílico e amina semelhantes aos de outras moléculas de presumível significado prebiológico produzidas por métodos mais clássicos. Quando submetido à espectroscopia de massa de alta resolução, um dos nossos resíduos apresenta após libertação de CO₂ uma massa de 82 que corresponde a C₄H₆N₂ e pequenas quantidades de ureia, o que sugere a presença de anéis de amino pirrolina.

Durante os primeiros 500-700 milhões de anos da Terra primitiva ocorreu uma frequente deposição de moléculas prebióticas contidas na poeira. Um dos modos de deposição consistia na colisão dos cometas que são essencialmente agregados de poeira interestelar. Outro consistiria na acreção de matéria durante a passagem do sistema solar por uma nuvem interestelar densa. No caso dos cometas, cada colisão poderia ter concentrado numa área relativamente

pequena da Terra uma massa de material orgânico da ordem de 10¹⁶-10¹⁸ grama, ao passo que na passagem através de nuvens de poeira a velocidade de deposição seria de 10⁹ a 10¹⁰ grama por ano durante o milhão de anos que duraria aproximadamente cada passagem, o que corresponde a dispersar lentamente a matéria de um cometa por toda a superfície da Terra.

INTRODUÇÃO

Se bem que os constituintes mais óbvios da nossa Via Láctea sejam estrelas, o espaço entre as estrelas está longe de ser vazio. Com efeito, é a partir da matéria que enche este espaço que nascem continuamente novas estrelas. Em que consiste este material interestelar e qual o papel que ele poderá eventualmente desempenhar na história da origem da vida?

Átomos. A maior parte do meio interestelar é hidrogénio e hélio que se formaram nos estádios mais primitivos do nosso universo. A formação dos elementos mais pesados só se deu após o nascimento das primeiras estrelas. O que actualmente observamos é uma

(*) Laboratory Astrophysics, University of Leiden, P.O. Box 9504, 2300 RA Leiden, The Netherlands.