

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.

distribuição dos elementos que foram produzidos pelas estrelas e ejetados para o espaço. A seguir ao hélio, que não desempenha papel de relevo na química interestelar, o grupo de elementos de que fazem parte o oxigénio, carbono e azoto constitui cerca de uma parte em mil (fracção em número de átomos relativa ao hidrogénio). O grupo de elementos que se segue em abundância — magnésio, silício, ferro e enxofre — apresenta concentrações dez vezes inferiores. É pois óbvio que os elementos necessários à formação de moléculas orgânicas são os mais abundantes no espaço.

Moléculas e poeira. Depois da descoberta em 1969 [1] do formaldeído (H_2CO) no gás interestelar foi detectado um conjunto diversificado de espécies moleculares. A mais abundante de todas é o monóxido de carbono (CO) e a lista das moléculas até hoje detectadas (ver tabela 1 do artigo de J. Lequeux ou tabela 2 do de E. Herbst) constitui uma evidência convincente da existência de uma produção química activa no espaço [2]. No entanto, como veremos, estas moléculas detectadas no gás são apenas uma pequena parte da matéria orgânica interestelar. As moléculas mais complexas e mais abundantes não se encontram no gás mas sim nas pequenas partículas sólidas que flutuam no gás e que são designadas por poeira interestelar. Ao longo deste texto a preocupação principal será a de caracterizar estas partículas de poeira, quer do ponto de vista químico, quer do ponto de vista físico. Antes disso vejamos no entanto onde existe a poeira e em que quantidade, e qual a relação entre a quantidade de poeira e a do hidrogénio e outras espécies.

Distribuição do gás e da poeira. Na figura 1 vemos um exemplo de uma galáxia espiral semelhante à nossa (M51). Os braços espirais observam-se porque contêm as estrelas mais brilhantes. No entanto, esses braços espirais são talvez ainda mais bem delineados pelos traços escuros situados nas orlas internas desses braços. Estes traços escuros são produzidos pelo bloqueamento da luz das estrelas por concentrações elevadas de poeira interestelar que actua como um anteparo de fumo. Na figura 1 mostram-se ainda em sobreposição os contornos das regiões de maior densidade de gás e verifica-se que estes contornos coincidem com os traços escuros da poeira. Isto mostra que onde a poeira é densa, também o é o gás, isto é que a poeira está correlacionada com o gás. A figura 2 mostra o aspecto de uma galáxia espiral vista de perfil. A banda escura que separa as duas partes da galáxia é mais uma vez produzida pelo poder absorvente da poeira que se concentra num disco estreito no interior da galáxia de estrelas. A partir da observação do gás verifica-se também que este se concentra num disco estreito que contém também a população mais jovem de estrelas.

Se bem que possamos dizer que a poeira e o gás têm uma distribuição *geral* bem definida no interior da galáxia, um olhar mesmo que breve para o céu nocturno revela uma estrutura altamente heterogênea e irregular. O meio interestelar consiste numa distribuição caótica de nuvens de gás/poeira de densidade diversificada, sempre em movimento, e passando na

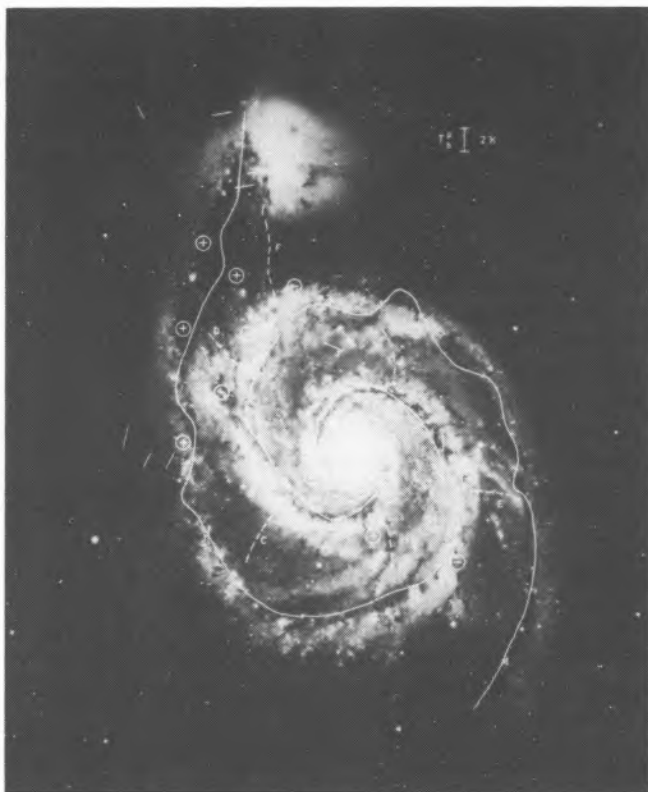


Fig. 1

Fotografia de uma galáxia espiral vista de topo. As bandas escuras nas orlas interiores dos braços espirais são concentrações de poeira claramente definidas. Sobrepostas à fotografia vêem-se linhas contínuas que mostram o máximo de intensidade da radiação a 1415 MHz. Estas linhas parecem coincidir bem com as bandas de poeira (in Mathewson et al. 1972, *Astron. Astrophys.* 17, 468)



Fig. 2

A longínqua galáxia espiral NGC 4565. Vista de perfil esta galáxia apresenta uma banda escura no seu plano central, indicando a concentração da extinção pela poeira interestelar

sua evolução por diversas fases das quais a mais dramática surge quando da formação de novas estrelas. É nas nuvens mais ligadas à formação de estrelas que se observa uma maior variedade de moléculas. Estas nuvens têm normalmente densidades em hidrogénio superiores a $n_H = 100 \text{ cm}^{-3}$ e são chamadas nuvens densas ou moleculares.

A densidade numérica média dos grãos de poeira pode ser deduzida a partir da combinação de diferentes observações: por um lado da observação da extinção média por unidade de distância da luz das estrelas e por outro lado do tamanho médio dos grãos de poeira que se infere da intensidade da extinção preferencial no azul relativamente ao vermelho. A densidade numérica média assim obtida é de cerca de uma partícula por 10^{12} cm^3 ou seja cerca de uma partícula num cubo com 100 metros de aresta — maior do que um campo de futebol! Nas nuvens densas esta densidade pode ser 10^4 a 10^6 vezes superior e, em nébulas suficientemente densas para sofrerem o processo de colapso conducente a novas estrelas — nébulas protoestelares — será ainda muito maior. Associada à poeira, ou vice-versa, existe uma densidade média de hidrogénio de cerca de $n_H = 1 \text{ cm}^{-3}$. Vemos que mesmo nas nuvens interestelares densas a pressão é $p \approx 3 n_H 10^{-20} \text{ mbar}$ o que corresponde a um vácuo de longe superior aos melhores vácuos que realizamos em laboratório. A vastidão do espaço compensa no entanto a baixa densidade quando consideramos a massa total do material interestelar. Por exemplo, se bem que um átomo de hidrogénio por centímetro cúbico corresponda a uma densidade espacial média de apenas $1,66 \times 10^{-24} \text{ g cm}^{-3}$, a densidade numérica estelar média é apenas dez vezes maior ou, por outras palavras, a massa de gás (essencialmente hidrogénio) é de cerca de 10% da massa das estrelas. Identicamente a densidade mássica da poeira relativamente ao gás é de cerca de 1%, de forma que relativamente às estrelas é de $1 \div 1000$. Esta quantidade é enorme quando comparada com as estimativas da massa total planetária. No nosso sistema solar, por exemplo, a massa de todos os planetas juntos (pouco mais que a massa de Júpiter) é de cerca de $1 \div 1000$ da massa do sol. Mesmo que todas as estrelas da nossa Via Láctea tivessem sistemas planetários como o nosso, a sua massa total não escederia a da poeira interestelar. Podemos pois afirmar com segurança que a massa global das pequenas partículas de poeira do espaço excede provavelmente em muitas ordens de grandeza a de todos os possíveis planetas do tipo da Terra. Voltaremos mais tarde a este assunto porque a simples comparação das massas relativas destas duas espécies de objectos não define necessariamente a sua importância relativa em todos os contextos.

As moléculas estão geralmente concentradas nas regiões mais densas do espaço se bem que exista evidência para a presença de algumas moléculas como HC_5N , H_2CO e certamente CO em regiões relativamente tênues chamadas nuvens difusas em que as densidades do hidrogénio são tão pequenas como $n_H = 10 \text{ cm}^{-3}$. Se bem que seja elevado o número total de moléculas já identificadas (cerca de 50), a sua abundância absoluta é, com excepção do CO, muito pequena quando comparada com a abundância cósmica dos seus constituintes. Com efeito, se contarmos todas as moléculas observadas (excluindo CO) e compararmos a sua massa total com a da poeira, verifi-

camos que é pelo menos 100 vezes menor; se incluirmos nos cálculos a molécula de CO, poderemos obter uma massa cerca de 1/2 da da poeira, mas geralmente consideravelmente menor.

O ambiente interestelar. A temperatura típica do gás nas nuvens difusas é $T = 100 \text{ K}$. Nas nuvens moleculares a gama de temperaturas é de $10 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$. Portanto, numa nuvem difusa com uma densidade média de $n_H = 10 \text{ cm}^{-3}$, um átomo de hidrogénio terá uma velocidade típica de $V_H = 1,5 \text{ Km s}^{-1}$, enquanto numa nuvem molecular com uma densidade média de $n_H > 1000 \text{ cm}^{-3}$, a temperatura é $T \approx 10 - 50 \text{ K}$, de forma que uma molécula de CO terá uma velocidade de cerca de $V_{\text{CO}} = 0,1 \text{ Km s}^{-1}$.

Na tabela I apresentam-se de forma sintética as propriedades médias do meio interestelar.

TABELA I
Propriedades médias do gás, da radiação e da poeira no Meio Interestelar

Gás		
0,1 K —	$\langle n_H \rangle = 1 \text{ cm}^{-3}$	— 10^5
	$\langle n_{\text{O}+\text{C}+\text{N}} \rangle \approx 10^{-3} n_H$	
	O:C:N = 6.8:3.7:1	
	$\langle n_{\text{Mg}+\text{Si}+\text{Fe}} \rangle \approx 10^{-4} n_H$	
	Mg:Si:Fe $\approx 1:1:1$	
10 000 K —	$T_{\text{gas}} = 100 \text{ K}$	— 10 K
Radiação ultravioleta nas nuvens de baixa densidade		
	$\langle n_{\lambda < \lambda_t} \rangle = 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$	
	$\lambda_t = 2000 \text{ Å}; h\nu_t = 6 \text{ eV}$	
Poeira nas nuvens de baixa densidade		
Partículas com núcleo e manto ($\equiv n-m$)		
	$a_{\text{núcleo}} = 0,05 \text{ μm}$, $\bar{a}_{\text{manto}} = 0,12 \text{ μm}$	
	$\langle n_p \rangle \approx 10^{-12} \text{ cm}^{-3}$ $n_H \equiv \langle n_{n-m} \rangle$	
	$T = 10 \text{ K}$	
Partículas sem manto (nuas; $\equiv n$) muito pequenas		
	$a_n = 0,005 \text{ μm}$	
	$\langle n_n \rangle \approx 10^3 \langle n_p \rangle$	

Na vizinhança das estrelas jovens a temperatura do gás pode atingir valores da ordem de 10 000 K e nessas regiões o hidrogénio encontra-se totalmente ionizado; estas regiões são designadas por HII (hidrogénio ionizado). Nas nuvens frias o hidrogénio não está ionizado. São as chamadas regiões HI.

A densidade de energia média da radiação proveniente da população estelar geral é de cerca de $0,5 \text{ eV cm}^{-3}$ dos quais $0,003 \text{ eV cm}^{-3}$ correspondem a fotões ultravioleta com energia superior a 6 eV. Esta energia é aqui sublinhada por ser *grossa modo* o valor

limiar para a fotodissociação da maioria das moléculas (ver Tabela II).

TABELA II

Energias de ligação em algumas moléculas e radicais (de Calvert e Pitts, 1966, Photochemistry, John Wiley and Sons, N.Y.)

Ligação rompida R-R'	ΔE (eV)	Ligação rompida R-R'	ΔE (eV)
OH—H	5.14	CH ₂ CH—H	4.54
H—H	4.40	CH ₃ —CH ₂ O	0.54
O—O	5.16	OCH ₂ —H	1.02
S—O	5.44	HCO—H	3.79
OS—O	5.66	H ₂ C—O	7.59
H—H	4.50	CH ₃ CO—H	3.79
C—O	11.17	H—CO	0.755
OC—O	5.48	C ₂ H ₅ —H	4.27
CH ₂ —CO	2.32	CH ₃ —CH ₂	3.62
CH ₂ —OH	3.84	N—O	6.52
CH ₃ —H	4.40	NH ₂ —H	4.47
C—H	3.53	NH—H	4.14
CH—H	5.48	N—N	9.78

O meio interestelar está longe do equilíbrio térmico. Curiosamente, se bem que tanto a temperatura do gás como a temperatura da poeira sejam essencialmente determinadas pela radiação proveniente das estrelas, a poeira é geralmente mais fria que o gás excepto nas regiões de muito grande densidade gasosa. A temperatura média dos grãos de poeira, que resulta de um balanço entre a absorpção da radiação proveniente das estrelas distantes e a emissão de radiação pelos pequenos grãos de poeira, é apenas de 10K [3]. Só na vizinhança de fontes de radiação muito intensas tais como as estrelas quentes é que a temperatura dos grãos atinge valores tão elevados como 50 ou 100K. Nas regiões muito próximas das estrelas quentes ocorrem temperaturas da ordem dos milhares de Kelvin que conduzem à evaporação total. No entanto esta situação só afecta uma fracção muito pequena da totalidade dos grãos de poeira.

PROCESSAMENTO FOTOQUÍMICO DA POEIRA

O modelo dos grãos interestelares. Um modelo dos grãos interestelares [4] deve basear-se essencialmente em dois tipos de partículas de tamanhos característicos: 1) partículas com núcleo e manto de tamanho $\approx 0,12 \mu\text{m}$ (raio) com núcleos de silicatos de raio $\approx 0,05 \mu\text{m}$ e mantos formados por moléculas adsorvidas, constituídas essencialmente por oxigénio, azoto, carbono e hidrogénio; 2) partículas nuas (sem manto) de tamanho $< 0,01 \mu\text{m}$ provavelmente constituídas por partículas individuais de silicatos, carbono e talvez moléculas orgânicas complexas. A maior parte da massa da poeira encontra-se nas partículas com núcleo e manto e por isso limitaremos inicialmente a nossa discussão à evolução química desta partículas.

Enquanto uma partícula com núcleo e manto flutua numa nuvem de gás, ela é continuamente bombardeada por fotões ultravioleta de elevada energia. Estes fotões provêm quer de estrelas distantes quer de estrelas próximas ou resultam de colisões no gás produzidas pelos ventos estelares no seio das nuvens. Se considerássemos por exemplo que o manto de um grão era formado por uma mistura gelada de moléculas simples como água

(H₂O), metano (CH₄) e amónia (NH₃), tal como foi proposto há cerca de 30 anos por Van de Hulst [5], teríamos que considerar que ao fim de algum tempo, dependente do fluxo ultravioleta, estas moléculas seriam dissociadas pelos fotões que colidiam com o grão. Este processo está esquematicamente ilustrado na Figura 3. Daqui se conclui que para um grão de dimensões típicas (meia espessura $a=0,12 \mu\text{m}$) e com a composição inicial atrás descrita, o fluxo médio $\phi_{h\nu}$ de fotões ultravioleta no meio interestelar é suficiente para quebrar todas as ligações moleculares no grão em algumas dezenas ou centenas de anos; centenas se considerarmos que o fluxo é $\phi=10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ como sugere Habing [6] ou dezenas se utilizarmos o valor de Metzger (comunicação privada).

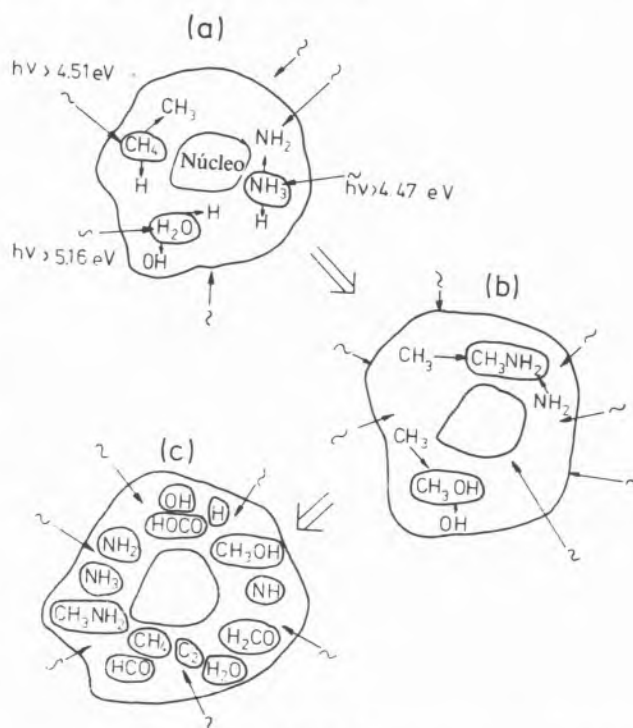


Figura 3

Sequência evolutiva esquemática do manto de um grão a 10 K sob a acção da fotólise ultravioleta. Os processos ilustrados são a fotodissociação, a combinação radical-radical, a produção de novas moléculas e radicais

Dado que as escalas de tempo que prevalecem no meio interestelar são geralmente da ordem de 10^6 - 10^8 anos, um grão tem uma probabilidade pequena de permanecer quimicamente estático. Na Figura 3 ilustram-se os processos que podem ocorrer num grão individual como resultado da acção dos fotões ultravioleta. Numa primeira fase os fotões ultravioleta podem quebrar as moléculas contidas no grão, ficando os radicais resultantes congelados à superfície. Estes radicais podem por vezes recombinar-se para produzir a molécula original. Outras vezes, como se representa na segunda etapa, pode haver recombinação de radicais adjacentes para formar novas moléculas. Outras vezes ainda poderá acontecer que um dado radical permaneça sem reagir. Numa dada fase, que está ilustrada na última etapa da Figura 3, encaramos a existência de um grão que consiste numa nova mistura gelada de moléculas e radicais de complexidade variada. Como veremos mais tarde, esta sequência é apenas um ele-

mento da evolução química global do manto do grão, mas é este processo básico de fotodissociação que conduz a toda a evolução ulterior.

Armazenamento de radicais livres, reacções em cadeia e explosões. Se um grão permanece a temperatura constante, submetido a um fluxo constante de radiação ultravioleta, chegaria provavelmente em escalas de tempo da ordem de 10^6 - 10^8 anos, a um estado estacionário final em que a formação e quebra das ligações, e a composição molecular e radicalar média permaneceriam em média inalteráveis. Há no entanto uma série de acontecimentos esporádicos que podem conduzir à perturbação deste estado que por si é bastante instável.

Os radicais livres são espécies altamente reactivas que contêm um electrão não emparelhado. Quando dois radicais livres entram em contacto combinam-se imediatamente libertando uma quantidade elevada de energia, tipicamente da ordem de 4-5 eV. Se existirem suficientes radicais livres armazenados num grão (existe uma densidade numérica crítica), um acontecimento iniciador pode conduzir a uma reacção em cadeia na qual o calor produzido pelas reacções radiculares liberta outros radicais congelados permitindo-lhes difundir o suficiente para encontrarem outros radicais com que reagir, podendo esta sequência conduzir a uma reacção explosiva no grão. É porque a temperatura média dos grãos é muito baixa (10 K) que os radicais estão normalmente impedidos de difundir livremente não dando pois permanentemente origem a reacções em cadeia deste tipo [7].

SIMULAÇÃO LABORATORIAL DA FOTOQUÍMICA DOS GRÃOS INTERESTELARES

O laboratório de Astrofísica da Universidade de Leiden foi o primeiro a conseguir simular as condições essenciais do espaço interestelar que afectam a evolução dos grãos. Se bem que o ímpeto deste trabalho resultasse exclusivamente de uma tentativa para encontrar respostas para questões puramente astronómicas, a sua extensão para domínios relacionados com problemas de interesse prebiológico era natural, mesmo inevitável.

Nos anos 1940 foi proposto o modelo do «gelo sujo» para a poeira interestelar. Neste modelo considera-se que os átomos de oxigénio, carbono, azoto e hidrogénio são adsorvidos à superfície das partículas onde se combinam com o hidrogénio para formar com que uma geada constituída pelas moléculas saturadas de água (H_2O), metano (CH_4) e amónia (NH_3) em concentrações relativas proporcionais às abundâncias cósmicas respectivas, conduzindo assim a uma partícula em que a H_2O sólida era o componente dominante mas que incluía também outros ingredientes; daí a designação «gelo sujo».

Com a introdução em astronomia de novas técnicas de detecção no infravermelho tornou-se possível, em meados dos anos 60, desenvolver tentativas para observar a intensa banda de absorção a 3 microns característica da H_2O sólida e devida à vibração de alongamento da ligação O-H [8]. Os resultados iniciais dessas observações foram negativos dado que indicavam que H_2O sólida deveria ser muito menos abundante do que previsto, o que levou a pôr em cauda o modelo do

gelo sujo. Uma sugestão alternativa que é compatível com a elevada abundância de oxigénio nos grãos e que não impõe uma elevada abundância de H_2O , consiste em considerar que o campo da radiação ultravioleta no espaço é capaz de quebrar as moléculas de H_2O assim como outras moléculas das partículas sólidas de forma que, quando se recombina, o oxigénio não volta necessariamente à forma H_2O não exibindo assim a banda característica a 3 μm . A etapa seguinte, que surgiu naturalmente, consistiu em tomar em consideração a existência de moléculas mais complexas. Com efeito, existia uma certa analogia entre o processamento fotoquímico dos pequenos grãos interestelares [10] e o processamento químico induzido energeticamente (irradiação, etc.) numa suposta atmosfera primitiva da Terra que Miller e Urey [11] simularam.

Métodos Laboratoriais. Na Figura 4 apresenta-se um esquema dos elementos essenciais do aparato experimental. Os dois componentes fundamentais são a manutenção da baixa temperatura e a fonte de radiação ultravioleta. A baixa temperatura é obtida através de um criostato de hélio em ciclo fechado dentro do qual se obtêm temperaturas tão baixas como 10 K num «dedo frio» que pode consistir quer num bloco de alumínio quer numa janela transparente de vidro, safira ou fluoreto de lítio montada num anel metálico.

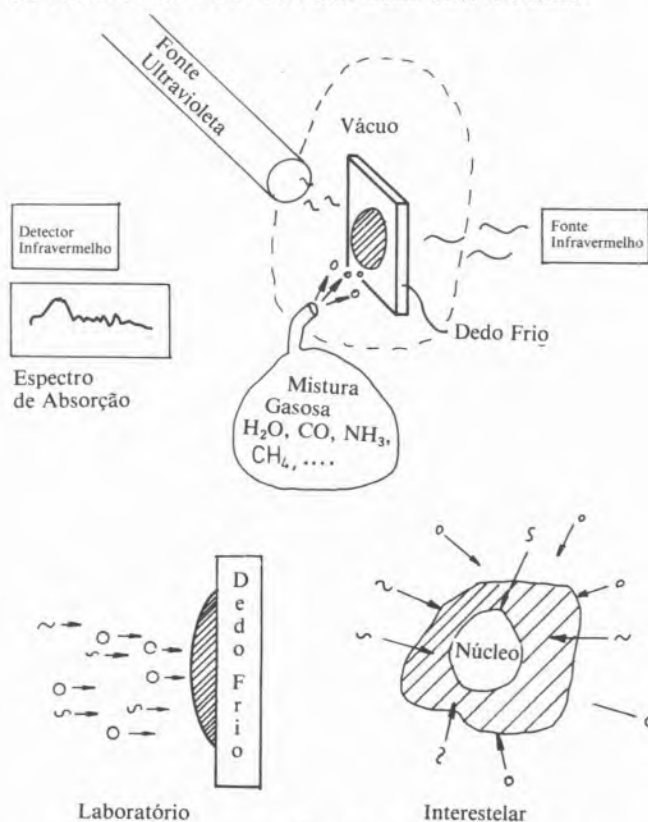


Figura 4

Esquema do método de simulação laboratorial para o estudo da evolução dos grãos interestelares. Depositam-se moléculas no estado sólido sobre um dedo frio contido numa câmara de vácuo e irradiam-se com fótons ultravioleta. O espectro de absorção no infravermelho mostra o aparecimento e o desaparecimento de várias moléculas e radicais. O dedo frio pode ser uma janela de alumínio (~3 cm) ou uma janela de vidro, safira ou LiF

É possível introduzir vários gases, de forma controlada, na câmara de vácuo do criostato (pressão inferior a 10^{-10} torr) através de um tubo capilar. Estes gases

condensam-se sob a forma de uma geada sobre o dedo frio que tem assim um papel equivalente ao do núcleo dos grãos interestelares. Numa entrada para a câmara mostra-se uma fonte de radiação ultravioleta de vácuo. Através de uma outra entrada (ou par de entradas) dirige-se o feixe de um espectómetro infravermelho que mede as absorpções no infravermelho na amostra condensada sobre o dedo frio na gama $2,5 \mu\text{-}25 \mu$ (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}). É esta a região espectral que permite a identificação das moléculas através dos seus diferentes modos de vibração (elongamento, torsão) e oscilação num sólido. Realizam-se também medidas de pressão, de quimiluminescência, de espectros de massa e de absorção no visível. Uma descrição mais pormenorizada do equipamento tal como existia há alguns anos pode ser encontrada na literatura [12].

Na Tabela III comparam-se as condições laboratoriais com as condições interestelares. A diferença mais importante, mas necessária, reside nas escalas de tempo do fotoprocessamento. Um hora no laboratório é equivalente a um milhar de anos nas nuvens difusas e a dez mil ou um milhão de anos nas profundidades das nuvens densas moleculares.

TABELA III

Comparação entre as condições laboratoriais e interestelares

	Laboratório	Meio interestelar
Manto do grão		
Composição inicial	$\text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{CH}_4$	Todas as espécies condensáveis
Espessura	$0,1 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$	$\approx 0,1 \mu\text{m}$
Temperatura	$> 10 \text{ K}$	$> 10 \text{ K}$
Gás: pressão das espécies condensáveis	10^{-7} mbar	$3 \times m_{\text{H}} \times 10^{-20} \text{ mbar}$
Fluxo ultravioleta ($\lambda < 2000 \text{ \AA}$)	$10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Escalas de tempo		
Nuvens difusas ^(a)	1 hora	10^3 ano
Nuvens densas ^(b)	1 hora	$\sim 10^4\text{-}10^6$ ano

(a) $n_{\text{H}} = 100 \text{ cm}^{-3}$

(b) $n_{\text{H}} = 1000 \text{ cm}^{-3}$

Tipos de experiências. O modo operativo essencial consiste na deposição de misturas de moléculas voláteis simples — CH_4 , CO , CO_2 , O_2 , N_2 , NH_3 , H_2O — e na irradiação simultânea à sua condensação sobre o dedo frio. Por vezes a irradiação prossegue depois de terminada a deposição. Assim se simulam a acreção e o fotoprocessamento dos grãos nas nuvens moleculares. As operações e sequências laboratoriais mais importantes são: 1) Obtenção do espectro de absorção no infravermelho de amostras puras e da mistura não irradiadas, a 10 K . Também se realizam estudos no infravermelho de amostras aquecidas e re-arrefecidas. 2) Obtenção do espectro infravermelho após irradiação para detectar a presença de radicais e novas moléculas. 3) Obtenção, após aquecimento, do espectro infravermelho do material irradiado para detectar o desaparecimento dos radicais congelados e a formação de novas moléculas. 4) Obtenção do espectro de absorção no

visível das amostras irradiadas e aquecidas. 5) Medida simultânea da quimiluminescência (visível) e da pressão de vapor durante o aquecimento das amostras irradiadas. 6) Produção de uma explosão durante o aquecimento, explosão essa devida ao isolamento térmico da amostra relativamente ao dedo frio. 7) Obtenção dos espectros infravermelho e de massa dos resíduos não-voláteis complexos obtidos depois do aquecimento até à temperatura ambiente. 8) Obtenção do espectro de absorção no visível dos resíduos não voláteis.

Alguns resultados experimentais. É da comparação com observações astronómicas que resulta a justificação mais importante do interesse das experiências que mostram como evoluem os grãos interestelares no sentido de uma composição de interesse prebiológico. Este aspecto já foi discutido noutra local [13]. Limitaremos aqui a nossa discussão aos aspectos mais directamente relacionados com a produção de moléculas com eventual interesse prebiótico. Na Figura 5 apresentam-se duas sequências de irradiação de misturas através dos respectivos espectros de absorção no infravermelho. Assinalam-se em ambas as sequências algumas das espécies moleculares ou radiculares que surgem após a fotólise ultravioleta. Na sequência superior existe um efeito particularmente nítido que é uma alteração profunda das características do espectro após o aquecimento (esta alteração é apenas mostrada no domínio $< 1800^{-1}$ mas o mesmo se verifica para frequências superiores). Após a evaporação dos componentes voláteis o espectro apresenta uma menor resolução: trata-se de um espectro de bandas largas semelhante ao do resíduo não volátil obtido após o termo do processo de aquecimento (ver Figura 6). Na sequência inferior o espectro revela o crescimento da banda do formaldeído (H_2CO) a cerca de $6 \mu\text{m}$ e mostra-a em comparação com as bandas de H_2O e NH_3 . Parece pois que H_2CO é produzido in situ no seio do grão simulado. Apesar de a molécula de formaldeído não ser particularmente abundante no espaço, ainda não foi encontrado nenhum mecanismo para a sua formação em fase gasosa capaz de explicar a abundância observada e consistente com a sua depleção do gás devida à deposição sobre os grãos [14]. É pois necessário postular uma produção abundante no seio dos grãos e um mecanismo de ejeção molecular. Sobre este falaremos em seguida.

Verifica-se que os radicais livres congelados (aqui exemplificados através do radical formilo HCO) surgem imediatamente no espectro de absorção no infravermelho das amostras irradiadas. Um caso especial de libertação de energia por aquecimento é a produção de reacções explosivas. Tais reacções foram previstas para os grãos interestelares [15] e explicariam não só a origem de moléculas complexas do gás interestelar mas também a capacidade destas moléculas se manterem no gás e não desaparecerem dele por congelamento sobre os grãos [16]. As experiências neste campo prosseguem activamente [17]. Verifica-se que quando as amostras são aquecidas após fotólise se produz não só uma variação gradual de luminescência e de pressão, mas também saltos que indicam violentas reacções em cadeia. A maior explosão ocorre sempre a cerca de 27 K sendo o material literalmente ejectado do dedo frio. Pode calcular-se que a fracção crítica de radicais necessária para produzir explosões é de $\sim 10^{-2}$, o que acontece quando a relação entre o fluxo de fotões e o da deposição de moléculas sobre os grãos é cerca de

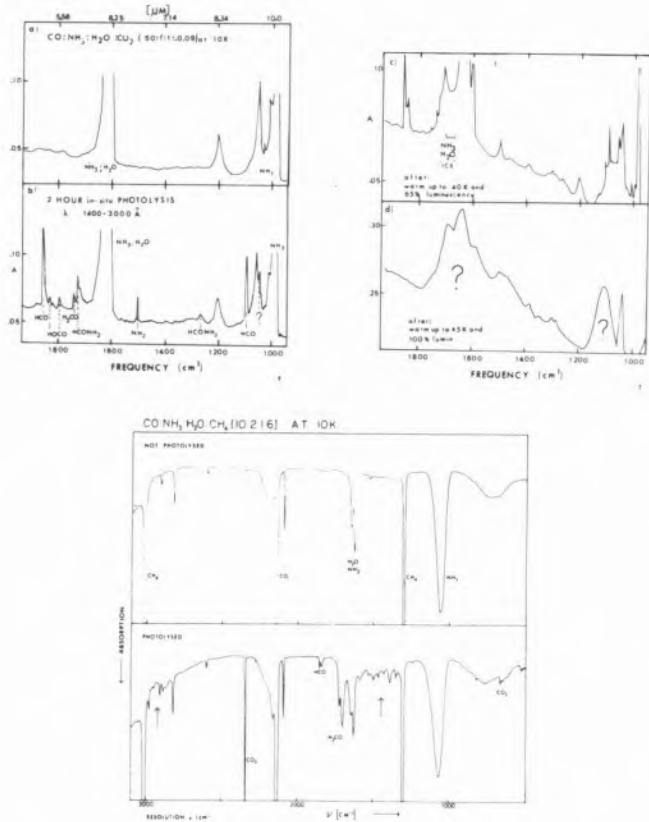


Figura 5

Espectro de absorção no infravermelho de duas amostras de mantos sumulados de grãos. O lado esquerdo da sequência superior e os dois espectros inferiores mostram em primeiro lugar as características das amostras não irradiadas e em seguida as características das amostras irradiadas, mostrando o aparecimento de novas moléculas e radicais produzidos pelo fotoprocessamento. O par de espectros na parte superior direita mostra claramente a presença de moléculas complexas (não identificadas) que surgem à medida que as espécies mais voláteis são evaporadas por aquecimento

1:10. Isto implica um rendimento da produção de radicais livres (número de radicais/número de fótons incidentes) cerca de 10% o que é aproximadamente dez vezes maior que as estimativas pré-experimentais clássicas [16].

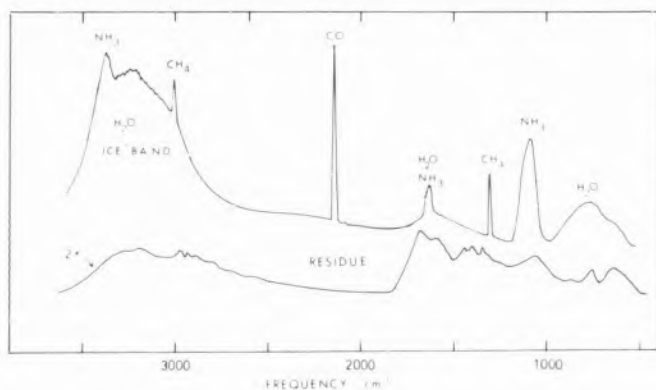


Figura 6

Comparação do espectro de absorção no infravermelho do resíduo de «betume amarelo» com o de uma mistura a 10 K contendo oxigênio, carbono e azoto na forma molecular em quantidades idênticas às do material inicial (pré-irradiado) do resíduo. De salientar a total ausência da banda a 3,08 μm da H_2O sólida no espectro do resíduo

Depois do aquecimento das amostras irradiadas, fica sempre no dedo frio um resíduo não volátil amarelo (absorve no ultravioleta próximo). Este resíduo

mantém-se indefinidamente à temperatura ambiente e em elevado vácuo (10^{-6} mbar). Estima-se que cerca de 10% dos materiais voláteis originalmente depositados se transforma neste betume amarelo no espaço interestelar em $\sim 10^7$ ano (tempo razoável do ponto de vista astronómico). As características gerais do espectro de absorção no infravermelho de uma série de materiais produzidos a partir de misturas complexas são apresentadas na Figura 6. A banda muito larga que surge a cerca de 3200 cm^{-1} é típica dos grupos ácido carboxílico e algumas das características em torno de $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ (ver também Figura 5) são atribuíveis a grupos amina. Este tipo de espectros observa-se também em misturas moleculares complexas obtidas por métodos totalmente diferentes e com presumível interesse prebiológico. Como exemplo típico [18] ver a Figura 7. A banda de absorção muito larga a «3 μm » não deve ser confundida com a da H_2O sólida. Trata-se da absorção observada no espaço [19] a cerca de 3,4 μm e para cuja explicação foi invocada a presença no espaço de bactérias e de vírus [20]; isto mostra que as experiências laboratoriais são representativas do que ocorre naturalmente no espaço.

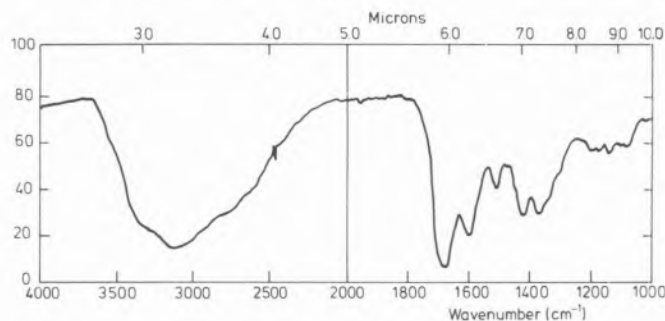
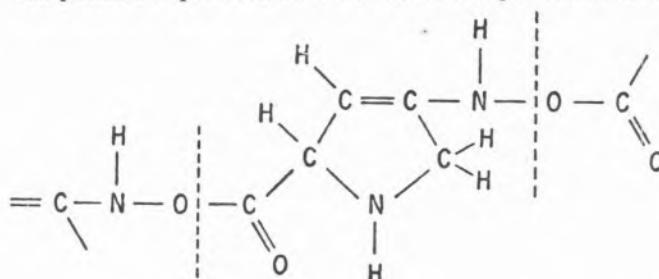


Figura 7

Espectro da absorção no infravermelho de um produto da oligomerização do HCN depois de fraccionamento em coluna Sephadex G-15 e separação por cromatografia líquida a alta pressão. Identificado como sendo adenina-8-carbomoilo (Figura cedida por A.W. Schwartz e A.B. Voet). Para comparar com a Figura 6 é aconselhável inverter esta figura

Um dos primeiros resíduos analisados tinha um peso molecular de 514 e os produtos da sua dissociação indicam a sua estrutura orgânica. No que diz respeito aos pormenores da estrutura química dos resíduos, algum trabalho foi já iniciado com algumas amostras, uma das quais foi analisada por espectroscopia de massa de alta resolução [21] tendo-se verificado conter constituintes (que aparecem a 400-500 K) identificados como sendo $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, CO_2 e traços de ureia $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$. Uma estrutura plausível de parte de um polímero que contém anéis de amino pirrolina seria



É interessante neste contexto especular acerca da existência de uma via natural para a formação no espaço de porfirinas e de moléculas de tipo porfirínico tal

como já havia sido conjecturado há algum tempo [22]. A análise química pormenorizada dos resíduos de betume amarelo está a ser realizada pelo Professor J. Ferris nos EUA com o apoio da NASA. Estes resíduos complexos são solúveis em água e metanol.

A EVOLUÇÃO DA POEIRA

A história de um grão interestelar típico sugere-nos que durante o seu tempo de vida ele entre e saia várias vezes de nuvens moleculares, isto é que resida em várias nuvens durante o seu tempo de vida. Só nas nuvens moleculares é que o grão pode agregar a si moléculas. Nas regiões mais tênues do espaço o fluxo de radiação ultravioleta a que está submetido é tão elevado em comparação às frequências de colisão dos átomos que ele só pode sobreviver se for constituído por materiais não voláteis bastante coesos.

Composição química da poeira nas nuvens difusas. Todas as tentativas para observar a banda da H_2O sólida nas nuvens difusas deram resultados negativos. Isto é consistente com a hipótese de que, no seu processo de saída das nuvens moleculares, os grãos de poeira perderam todos os componentes voláteis, incluindo a H_2O . Há no entanto evidências directas e indirectas para a existência de mantos de betume amarelo orgânico e refractário sobre os núcleos de silicato.

Composição química da poeira nas nuvens moleculares. Se bem que a H_2O sólida seja observada na absorção dos grãos nas nuvens moleculares foi difícil no passado fazer a estimativa da sua abundância dada a ausência de dados sobre o seu índice de refração em misturas. Utilizámos [23] os dados a $3 \mu m$ do Laboratório de Astrofísica de Leiden relativos a misturas contendo H_2O para fazer a comparação com a observação astronómica do objecto protostelar de Becklin—Neugebauer (B.N.). Na Tabela IV apresenta-se a distribuição dos elementos na poeira de uma nuvem molecular do tipo B.N. O resultado é que cerca de 55 % do manto exterior se encontra sob a forma de H_2O sólido amorfo. Este resultado é também consistente com cálculos do crescimento do manto do grão envolvendo apenas reacções superficiais e ignorando portanto o fotoprocessamento [24]. Dado que o objectivo B.N. está situado numa região em que ocorre a formação de estrelas, aquilo que é provável que estejamos a observar são grãos que não se encontram numa fase de estado estacionário acreção-explosão da nuvem molecular, mas antes grãos que cresceram nos últimos estádios da contracção final e que se encontram num estado transitório entre a formação de estrelas e a ejeção final para o meio difuso.

Com ou sem esta especulação dispomos de uma quantidade substancial de evidências observacionais que confirmam as ideias gerais relativas ao fotoprocessamento de misturas de moléculas contendo oxigénio, carbono e azoto nas várias fases da evolução da poeira interestelar, conduzindo finalmente a um componente significativo dos grãos que consiste num material orgânico complexo. Parafraseando uma canção infantil: «What are little grains made of? Organics and ice and everything nice, that's what little grains are made of». Os grãos interestelares típicos podem pois ser representados tal como na Figura 8.

TABELA IV

Composição elementar relativa às abundâncias cósmicas do gás e da poeira em nuvens moleculares do tipo protostelar

	O	C	N	Si	Mg	Fe
Gás						
Átomos + Iões	—	—	—	—	—	(a)
CO	0,05	0,10	—	—	—	(b)
	(~0,01)	(~0,03)				
Outras moléculas	<0,01	<0,01	<0,01			(c)
Poeira						
Núcleo nu	0,09	0,27		~1,0	~1,0	~1,0
Manto						(d)
H_2O sólido	0,22					
Radicais Orgânicos	0,11	0,42	0,22			
Outros	0,05	0,11	0,26			
<hr/>						
Gás total	0,06	0,11	0,01			
Sólido total	0,47	0,80	0,48			
Não considerado	0,47	0,09	0,51			
Disponível para acreção	0,53	0,20	0,52			

(a) Não considerando iões carbono possivelmente significativos como em Phillips et al. 1980, *Astrophys. J.* **238**, L107.

(b) Se se considerar a depleção do CO gás nos centros densos das nuvens moleculares (Rowan-Robinson, 1979, *Astrophys. J.* **234**, 111).

(c) Actualmente observado (ver texto).

(d) Considerando um manto com mais $0,03 \mu m$ e a observação do gelo em B.N.

A POEIRA INTERESTELAR NA TERRA

Quanta matéria existe numa nuvem? À medida que a Terra gira em torno do Sol, e o sistema solar no seu conjunto gira em torno do centro da Via Láctea, o nosso planeta está a passar continuamente através do gás e da poeira do espaço. Na época actual o sistema solar encontra-se no centro de uma região das mais tênues, de forma que é difícil sentir e observar a presença da poeira interestelar a não ser através de observações realizadas fora do plano orbital da Terra. No entanto, no passado, o sistema solar esteve por várias vezes imerso em nuvens moleculares densas às quais pode ter retirado grandes quantidades de poeira e de gás.

No regime de estado estacionário das nuvens moleculares os processos de acreção e explosão fazem circular entre o gás e a poeira cerca de 75 % dos átomos cosmicamente abundantes e das moléculas contendo os elementos voláteis O, C e N. Os restantes ~25 % encontram-se no betume amarelo orgânico e refractário do manto interior dos grãos. Dos 75 % de material circulante, cerca de 50 % encontra-se em cada instante sobre os grãos de forma que ~65 % do total da matéria orgânica está na poeira [17]. A partir destes dados podemos concluir que pelo menos 0,1 % de toda a massa da Via Láctea se encontra na poeira. Por exemplo, numa nuvem molecular de raio igual a 1 parsec (~3 anos-luz) e com uma densidade de hidrogénio de $n_H = 10^4 \text{ cm}^{-3}$, as moléculas orgânicas complexas têm só por si uma massa igual à do nosso sol.

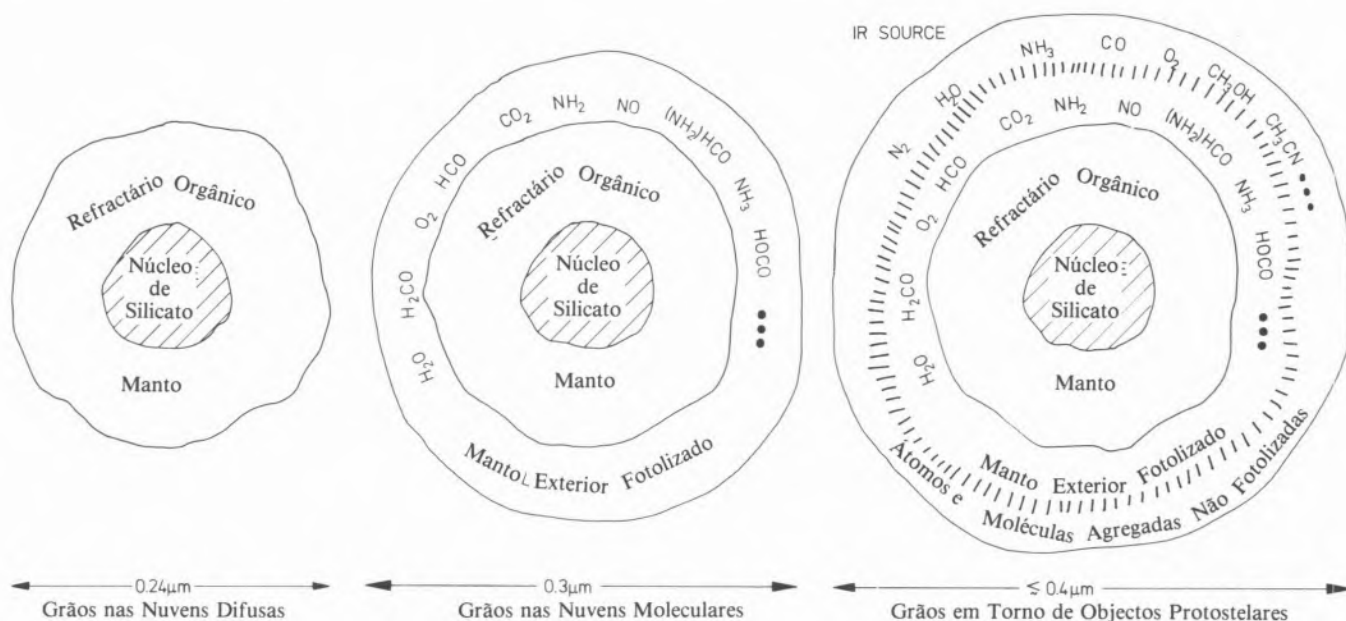


Figura 8

Modelos químicos dos grãos interestelares nas nuvens difusas e moleculares. As dimensões dos mantos nas nuvens moleculares aqui representados correspondem aproximadamente aos das nuvens do tipo BN. Nas nuvens protostelares o manto exterior poderá ser mais espesso

Acreção da matéria interestelar pela Terra primitiva. Existem diversos mecanismos através dos quais a matéria do espaço foi, e continua a ser, depositada sobre a Terra. Por exemplo, logo após a sua formação existiam enormes quantidades de fragmentos resultantes do processo de formação do sistema solar que bombardearam a superfície da Terra [25]. Para além disso, dado que se pensa que o sistema solar se formou e permaneceu alguns milhões de anos no seio de uma nuvem molecular complexa, ele terá continuado a agregar grandes quantidades de matéria interestelar durante esse período. No entanto, o conhecimento actual sobre o estado da superfície da Terra nesse período tão primitivo torna bastante improvável que os depósitos, mesmo que abundantes, de material prebiótico possam ter sobrevivido ou encontrado um ambiente propício. Por outro lado, dado que parece existir actualmente evidência de que a vida já estava presente na Terra há 3,8 mil milhões de anos, o problema resume-se em saber quando e como poderá ter havido deposição prebiótica à superfície terrestre durante os primeiros 700 milhões de anos ou talvez apenas num período de tempo ainda mais curto entre ~300 e 700 milhões de anos [26].

Dada a distância do sol ao centro galáctico, o sistema solar roda em torno desse centro com uma velocidade angular dupla da da estrutura espiral. Por conseguinte, dado que esta estrutura consiste em dois braços espirais principais e dado que o período de rotação galáctica do sistema solar é de cerca de 200 milhões de anos [27], o sol e a Terra passam todos os 110 milhões de anos através das elevadas concentrações de gás e poeira situadas nas orlas internas dos braços espirais (ver Figura 1). Isto é esquematicamente representado na Figura 9. Depois da formação do sistema solar já passámos pois cerca de 40 vezes através de um braço espiral. Por cada passagem através de um braço espiral a probabilidade de colisão da Terra com nuvens com uma densidade de hidrogénio de $n_H \sim 2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$

pode ser estimada, na época actual, em 0,25. Se considerarmos como aproximação que há 4×10^9 anos a quantidade de matéria interestelar era cerca do dobro do seu valor actual, então concluímos que durante as primeiras centenas de milhões de anos a probabilidade de colisões com nuvens era cerca do dobro da actual. Devido a problemas de natureza observacional existe

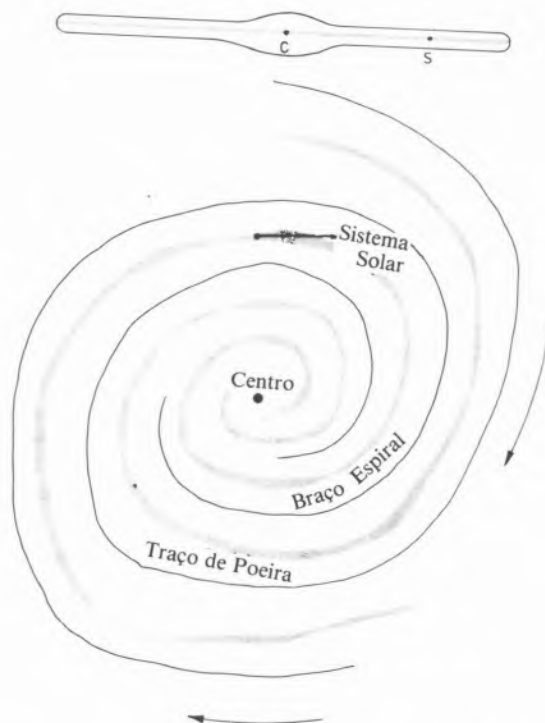


Figura 9

Diagrama esquemático de uma galáxia espiral vista de perfil e de topo, mostrando a concentração de poeira. Ilustra-se a posição e a velocidade relativa do sistema solar relativamente à estrutura espiral numa situação em que ele passa através de uma região concentrada em nuvens de poeira

uma maior incerteza relativamente ao número de nuvens com densidade $n_H \sim 10^4 \text{ cm}^{-3}$. No entanto, se considerarmos como aproximação grosseira que o número de nuvens decresce proporcionalmente com a densidade da matéria, podemos concluir que durante os primeiros 700 milhões de anos a Terra terá passado uma vez através de uma nuvem muito densa ($n_H > 10^4 \text{ cm}^{-3}$) e que a passagem através de nuvens com densidade $n_H > 10^3 \text{ cm}^{-3}$ terá ocorrido 3 ou 4 vezes.

A velocidade de acreção de moléculas complexas prebióticas durante a passagem da nuvem é da ordem de 10^3 a 10^4 toneladas por ano. Dado que a duração da passagem através de uma nuvem típica é de 10^5 a 10^6 anos, a deposição total é de 10^8 a 10^{10} toneladas o que corresponde a 10^{-14} a 10^{-12} da massa total da Terra. Isto é de longe superior à biomassa da Terra.

Podemos provavelmente fazer a hipótese de que não há modificação da composição química da poeira quando esta é depositada sobre a Terra. Qualquer atmosfera actuaria neste caso como almofada, travando partículas de dimensões inferiores ao micron, sem as aquecer significativamente como acontece com os muito maiores meteoritos e até com as partículas de poeira interplanetária [29]. No entanto, se bem que os componentes não voláteis não fossem afectados, os constituintes mais voláteis do manto exterior da poeira seriam parcial ou totalmente evaporados devido ao aquecimento pelo Sol.

A poeira interestelar nos cometas. Aceita-se por consenso que os cometas são amostras representativas da matéria interestelar a partir da qual eles se formaram. Sendo assim, a sua composição química é essencialmente a da poeira interestelar na fase final da nébula pré-estelar.

Na Tabela V apresenta-se esta composição considerando que todos os átomos e moléculas do gás se depositam sobre a poeira. As colisões de cometas com a Terra forneceram indubitavelmente no passado quantidades substanciais, de matéria orgânica e certamente que muitas dessas colisões terão tido uma contribuição igual ou superior à da acreção directa de poeira interestelar. O impacto de um cometa pouco denso não conduz necessariamente à pirólise das moléculas complexas. Sendo assim a colisão poderia conduzir a uma concentração local de matéria orgânica relativamente elevada e susceptível de originar uma rápida evolução química ulterior.

TABELA V

Proposta de distribuição química, mássica e volúmica dos principais constituintes atômicos condensáveis num cometa

Componente	Fracção mássica	Fracção volúmica
Silicatos	0,20	0,08
Carbono	0,06	0,03
Radicais orgânicos muito complexos	0,19	0,21
H ₂ O	0,20	0,28
CO	0,03	0,04
CO ₂	0,04	0,05
Outras moléculas e radicais (N ₂ , HCN, H ₂ CO, HCO, O ₂ ,...)	0,27	0,31

CONCLUSÃO

A evolução química da matéria interestelar através de reacções em fase gasosa e em fase sólida conduz a

um enorme reservatório de moléculas orgânicas no espaço entre as estrelas. A impressionante amostra de moléculas orgânicas observadas no gás por métodos radioastronómicos não é mais do que uma pequena parte do total da matéria orgânica interestelar; a maior e mais complexa parte desta flutua nas partículas geladas de dimensões inferiores ao micron da poeira interestelar. A deposição de quantidades substanciais de poeira interestelar num planeta como a Terra ocorre com grande probabilidade durante os períodos primitivos de formação da crosta. Consideramos que a grande complexidade da matéria orgânica da poeira poderá ter sido adequada para fornecer os moldes químicos que conduziram à origem da vida nos primeiros períodos da formação da Terra, talvez antes da formação significativa de moléculas orgânicas complexas na atmosfera terrestre primitiva. Só um estudo laboratorial intensivo da evolução fotoquímica em fase sólida das partículas de poeira interestelar associada à análise química dos resíduos orgânicos poderá no entanto vir a confirmar esta hipótese.

AGRADECIMENTO

Este trabalho foi apoiado em parte por subsídios da Organização Holandesa para a Investigação Pura (ZWO) e pelo contrato da NASA n.º NGR 33-018-148. Agradeço sinceramente as contribuições de todos os meus colegas de departamento no Laboratório de Astrofísica da Universidade de Liden assim com as do Professor De Jong do Departamento de Farmacologia.

REFERÊNCIAS

1. L.E. Snyder, D. Buhl, B. Zucherman and S. Palmer, *Phys. Rev. Letters* **22**, 679 (1969).
2. A.P.C. Mann and D.A. Williams, *Nature* **283**, 721 (1980).
3. J.M. Greenberg, *Astron. Astrophys.* **12**, 240 (1971).
4. S.S. Hong and J.M. Greenberg, *Astron. Astrophys.* **88**, 194 (1980).
5. H.C. de Hulst, *Rech. Astr. Obs. Utrecht* **11**, part 2 (1949).
6. H.J. Habing, *Bol. Ast. Inst. Ned.* **19**, 421 (1968).
7. G.C. Pimentel, in *Formation and Trapping of Free Radicals*, eds. A.M. Bass and P. Boida, (Academic Press, N.Y.) capítulo 4, p. 69, 1960.
8. E.R. Danielson, N.J. Woolf and E.J. Gaustad, *Astrophys. J.* **141**, 116 (1965).
9. See 1.
10. J.M. Greenberg, A.J. Yench, J.W. Corbett and H.L. Frisch, *Mem. Soc. Roy. Sciences Liège*, 6.ª série, Tomo III, 425-463, 1972.
B. Khare and C. Sagan, in *Molecules in the Galactic Environment*, eds. M.A. Gordon and L.E. Snyder (Wiley and Sons, N.Y.), 1973.
11. S.L. Miller, *Science* **117**, 528 (1953).
12. W. Hagan, L.J. Allamandola and J.M. Greenberg, *Astrophys. & Sp. Sci.* **65**, 215 (1979).
13. J.M. Greenberg, in *Submillimetre Wave Astronomy*, eds. J.P. Phillips and J.E. Beckman, Cambridge University Press, 1982, a publicar.
14. T. de Jong, A. Dalgarno and W. Boland, *Astron. Astrophys.* **91**, 68 (1980).
15. J.M. Greenberg, in *Molecules in the Galactic Environment*, eds. M.A. Gordon and L.E. Snyder, J. Wiley and Sons, N.Y., 1973, p. 94.
16. J.M. Greenberg, in *Stars and Star Systems*, ed. B.E. Westerlund, Reidel, Dordrecht, 1979, p. 177.
17. L. D'Hendecourt, L.J. Allamandola, F. Baas and J.M. Greenberg, *Astron. Astrophys.* (1982) a publicar.
18. A.W. Schwartz and A.B. Voet, comunicação privada.

19. D.A. Allen and D.T. Wickramasinghe, *Nature* **94**, 539 (1981).
C.E.P.M. van de Bult, L.J. Allamandola and J.M. Greenberg,
Uma análise laboratorial em curso.
20. F. Hoyle, M.C. Wickramasinghe, S. Al-Mufit, A.H. Olavesen
and D.T. Wickramasinghe, *Astrophys. Sp. Sci.* (1982) a
publicar.
21. Trabalho em colaboração com o Professor H.J. de Jong,
Leiden.
22. F.M. Johson, in *Interstellar Grains*, eds. J.M. Greenberg and
T.P. Roark, NASA SP-140, 1967, p. 229.
23. J.M. Greenberg, in *Comets*, ed. L. Wilkening (Univ. of Arizona
Press), 1982, p. 131.
- W. Hagen, A.G.G.M. Tielens and J.H. Greenberg, *Astron. Astrophys.* **117**, 132 (1983).
24. A.G.G.M. Tielens and W. Hagen, *Astron. Astrophys.* (1982).
25. D.G. Ashworth, in *Cosmic Dust*, ed. J.A.M. McDonnell, (J Wiley & Sons), 1978, p. 427.
26. C. Ponnampuruma, ed. *Comets and the Origin of Life*, Reidel,
Dordrecht).
27. B.J. Bok, *Scientific American*, March, 1981.
28. R.J. Talbot, Jr. and M.J. Newman, *Astrophys. J. Supplement*
34, 295 (1977).
29. D. Brownlee, in *Cosmic Dust*, ed. J.A.M. McDonnell, J. Wiley,
N.Y., 1978, p. 295.



SOPOEQUIP

PRODUTOS E EQUIPAMENTOS PARA A INDÚSTRIA E LABORATÓRIOS LDA

DINAMISMO - QUALIDADE - SERVIÇO

ESCOLHA - EFICIÊNCIA

PEÇA-NOS A LISTA DAS NOSSAS REPRESENTADAS
ALGUMA LHE INTERESSARÁ!

Estamos à distância do seu telefone...

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 12-1.º
TEL. 259 44 62

2625 PÓVOA ST.ª IRIA
TELEX 43926 DISO-P