



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
OBSERVATÓRIO DO VALONGO

OS GRÃOS COMO PRINCIPAIS RESPONSÁVEIS POR
PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO
NO MEIO INTERESTELAR

JOSÉ WILLIAMS DOS SANTOS VILAS BOAS

Dissertação apresentada ao Observatório
do Valongo para obtenção do título
de Graduado em Astronomia.

RIO DE JANEIRO

1978



A

Camilo P. Vilas Boas,
Aparecida M. Vilas Boas
(meus pais) e ao velho
amigo Julio de A. Braga.

AGRADECIMENTOS

Agradeço

- ao Prof. Jorge de Albuquerque Vieira, pela brilhante orientação e em especial, pela liberdade que me deu para escolha deste assunto, bem como durante o desenvolvimento deste trabalho.
- ao Prof. Gentil, prof. do instituto de Química da UFRJ, pela orientação na escolha de livros relativos à Ciência dos Polímeros.
- ao Prof. D'Avila, prof. do instituto de Química da UFRJ, pela discussão de alguns itens deste trabalho, bem como por haver se prontificado em orientar qualquer pesquisa utilizando o laboratório do instituto de Química.
- aos colegas e amigos que direta ou indiretamente colaboraram com o presente trabalho.
- A amiga Eliane Dias Caldas, pelo laborioso trabalho de datilografia.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO

2. PARTE I

I . Onde está o Meio Interestelar?

I.1. Meio Intergalático, Interestelar e Interplanetário

I.2. Meio interestelar e Circunestelar

I.3. Nebulosa - Meio Interestelar

I.4. Regiões de HII e HI

I.5. Meio - Nuvem

1.5.a. Nuvens de Poeira

1.5.b. Nuvens de Gás

I.6. Disco - Halo

I.7. Braços - Interbraços

I.8. Glóbulos - Regiões Compactas - "Rims" - "Wisps"

3. PARTE II

II . Moléculas no Meio Interestelar

II.1. Evolução Histórica

II.2. Química do Meio Interestelar

4. PARTE III

III . Reações em Grãos

III.1. Formação de Moléculas Diatômicas (H-H₂)

5. PARTE IV

IV . Conclusões

IV.1. Química Interestelar e de Laboratório.
Correlação e importância.

IV.2. Espectro Infravermelho como Meio de Investigação
do Meio Interestelar.

IV.2.1. Região de Observação e Técnica Observacional

IV.2.2. Resultados observacionais

IV.2.3. As Nuvens Interestelares e sua correlação
com o Aspecto Evolucionar Biológico.

6. Agradecimentos e Bibliografia

7. Apêndices I, II e III.

A primeira parte deste trabalho visa estabelecer um panorama evolutivo sobre o meio interestelar, e fornece os conceitos básicos necessários para uma análise mais detalhada desse meio. A seguir, na parte II, é apresentada a evolução das descobertas e pesquisas a respeito das moléculas no meio interestelar, bem como são fornecidas informações sobre os parâmetros físicos que ocorrem nessas regiões.

Na parte III é feita uma tentativa no sentido de determinar os processos químicos que ocorrem em nuvens interestelares, como também são fornecidos alguns resultados observacionais que são confrontados com os teóricos. A parte IV tem por objetivo, através do conhecimento atual acerca das moléculas interestelares e do conhecimento de espectros infravermelhos obtidos em laboratórios, estabelecer bases para uma pesquisa no sentido de dar consistência às ideias segundo as quais os grãos de poeira, nas nuvens interestelares, são os principais responsáveis por processos de polimerização. Este estudo é dirigido visando elucidar a conexão existente entre a visão evolucionista da biologia e as nuvens interestelares.

obs. Para melhor entendimento do conteúdo do texto, é conveniente ler inicialmente os apêndices.

I. ONDE ESTÁ O MEIO INTERESTELAR?

A resposta para tal pergunta é vista, obviamente, pelo próprio sentido de algumas palavras que a compõem: No meio interestelar.

A princípio, esta palavra frase foi usada preferivelmente com seu sentido inverso, ou seja, não dizia respeito ao meio entre as estrelas. Somente com o decorrer da evolução da Astronomia é que foi sendo gradativamente utilizada para representar o que a própria palavra frase expressa.

I.1. MEIOS INTERGALÁTICO, INTERESTELAR E INTERPLANETÁRIO.

Mesmo antes do surgimento das palavras intergalático e interplanetário já questionava-se a respeito do meio interestelar.

Posteriormente a 1904 foram publicados "papers" estabelecendo uma relação entre a composição química dos grãos interestelares e a dos meteoritos. Todavia esta correlação foi logo rejeitada uma vez que a velocidade hiperbólica de um grande número de meteoritos era conhecida e anulava tal possibilidade.

Em torno de 1949 surge uma das maiores questões na física dos raios cósmicos, ou seja, se os mesmos eram galácticos, isto é, provenientes do meio interestelar ou espalhado por todo o universo.

A partir de então o meio intergalático passou a tomar consistência e de uso no vocabulário corriqueiro em astronomia. Desta maneira, também foi sugerido um meio interplanetário associado ao vento solar.

I.2. MEIOS INTERESTELAR E CIRCUNESTELAR.

O termo "Meio Interestelar" é geralmente usado para denotar o material em forma de gás e poeira que existe entre as estrelas. A existência de tal meio compondo grande parte da massa total da galáxia não era realmente reconhecido antes de 1920. Apesar da grande quantidade de dados a partir dos quais se poderia comprovar a existência de tal meio, suas interpretações apresentavam uma infinidade de problemas.

A primeira evidência direta a qual sugeria a existência de um "Meio Interestelar" decorreu das investigações realizadas por Hartmann (1) em 1904. Ele observou linhas estacionárias no espectro de um binário espectroscópico e sugeriu que, uma vez que essas linhas não estão associadas ao movimento do sistema binário, elas provavelmente têm origem no meio interestelar. Este ponto de vista não foi imediatamente aceito. Em 1922 Young (2), revendo a literatura relativa a este tópico, sugeriu que se a nuvem que envolve o sistema é cerca de 10 vezes maior que a órbita do mesmo, as linhas estacionárias do espectro poderiam ter originado-se na nuvem circunestelar que também deveria ser mais ou menos estática.

Em anos posteriores, trabalhos realizados por

Struve (3) e por Plaskett e Pearce (4), deixaram pouca dúvida a respeito de que a idéia originalmente expressa por Hartmann estava substancialmente correta. Em particular, Plaskett e Pearce demonstraram que havia uma forte correlação entre a intensidade da linha interestelar e a distância da estrela.

Apesar de tudo, permaneceu durante 30 a 40 anos a suspeita de que as linhas moleculares que foram vistas em algumas estrelas deveriam ser originárias da nuvem circunestelar. Desta maneira, a palavra "circunestelar" permaneceu sem significado preciso durante muito tempo, uma vez que, a vista dos conhecimentos de então, dizia respeito a algo que se confundia com o "meio interestelar" ou poderia até mesmo ser o próprio.

Somente através de descobertas recentes, utilizando interferometria de longa base (5) e observações na região infravermelha (6) do espectro eletromagnético é que as questões acima foram elucidadas. No atual estágio do conhecimento, pode-se até mesmo falar de classes de objetos-circunestelares, como por exemplo se a nuvem circunestelar envolve uma estrela ou está colapsando.

As observações mais recentes que são elucidativas para a existência do meio interestelar, podem ser resumidas como se segue:

1. Medidas espectroscópicas das linhas de emissão interestelar, particularmente as linhas de Balmer.

2. Medidas espectroscópicas das linhas inte-

restelar do Na(sódio) e Ca(cálcio), bandas moleculares de absorção e de radicais CH, CH⁺, CN(cianogênio).

3. Medidas da raia de 21cm (comprimento de onda) do hidrogênio neutro, utilizando rádio telescópio.

Desta maneira, no atual estágio do conhecimento humano, a distinção entre meio circunestelar e interestelar encontra-se bem estabelecida a vista destes conhecimentos.

I.3. NEBULOSA - MEIO INTERESTELAR.

É bem provável que a palavra Nebulosa tenha sido usada tão cedo quanto a expressão "Meio Interestelar". Porém, somente a partir de 1935 esta palavra tomou maior conotação no vocabulário astronômico, quando foi subdividida indiscriminadamente. A similaridade física entre a classe de objetos resultante dessa subdivisão e o "Meio Interestelar", era bastante visível na época. Todavia foram classificados como objetos astronômicos distintos e suas densidades típicas foram estabelecidas como se segue:

Nebulosa Planetária — 10^4 H(atômico) cm^{-3}

Nebulosa Difusa de emissão —

$10^2 - 10^3$ H(atômico) cm^{-3}

Meio Interestelar — $10^0 - 10^2$ (H) cm^{-3} .

Segundo a moderna concepção, esta subdivisão em objetos astronômicos distintos não é boa, uma vez que uma grande nebulosa difusa de emissão se constitui em uma fase da evolução de uma nebulosa, já que ela não se mantém coesa, ou seja, "dissolve-se" gradativamente.

I.4. REGIÕES DE HII E HI.

Historicamente, a distinção dessas regiões exigiu maior habilidade que qualquer outro problema astronômico tido como solucionado. Estes conceitos entraram para o vocabulário astronômico em torno de 1939, e originaram-se de um modelo teórico simples:

Uma estrela quente encontra-se normalmente en volta em uma nuvem de hidrogênio(H), que será parcialmente io nizada ou totalmente ionizada, dependendo de suas dimensões, densidade e da fonte que gera a radiação ionizante. A princí pio, esta nuvem era tida como parcialmente ionizada e esta região (região de HII, esfera de Strömgren) deveria ser esférica, por simetria. Se o gás fosse homogêneo, seus contornos deveriam ser bem definidos uma vez que o pequeno caminho li vre médio de um quantum ionizante no gás neutro, origina um nível de ionização que varia de 100% a 0%.

Os estudos de Strömgren foram inspirados pelas relativamente recentes descobertas de Strüve e cooperadores, ou seja, a descoberta de regiões aproximadamente circulares com débeis emissões de H.

Nesta época, cerca de 1939, era muito comum se

identificar inteiramente os conceitos teóricos e os fatos observados. Devido a este fato é que durante muito tempo se utilizou região de HII para denotar ambas, as regiões de HI e região de HII. Posteriormente, maior cuidado foi tomado na identificação dos conceitos teóricos com os fatos observados. A partir de então, muitas das regiões de emissão débeis passaram a ser interpretados como sendo possivelmente limitadas em massa, em vez de limitadas em ionização como se pensava a princípio.

I. 5. MEIO - NUVEM.

Ambas as palavras, sem dúvida, encerram sentidos amplamente diferentes. A palavra "Meio" possui a conotação de algo suavemente distribuído ou aproximadamente homogêneo, enquanto que "Nuvem" tem a conotação de algo que possui grandes variações de densidade ou outras propriedades. Tem também associada a si a noção de variações abruptas' entre a densidade na própria nuvem e seu contorno.

Essas palavras entraram na literatura em matéria interestelar, através de razões inteiramente diferentes.

a — NUVENS DE POEIRA.

Em adição ao meio interestelar, uma importante componente deve existir no mesmo sob a forma de pequeninas partículas sólidas(7). Estas partículas tendem a apresentar-se na forma de nuvens discretas as quais ofuscam e

avermelham a luz proveniente das estrelas.

Talvez a mais notável evidência para comprovar a existência de poeira interestelar é determinada nas proeminentes variações de escurecimentos e manchas que aparecem na fotografia de "Milky Way" (Via Láctea). As figuras 1 e 2 são exemplos típicos. A figura 1 mostra a "Milky Way" na região de Sagitarius, com a parte central da galáxia manchada por matéria escura. A figura 2 é uma fotografia de uma nebulosa escura em ophiuchus, obstruindo a Luz das Estrelas que se encontram além da mesma.

Os primeiros estudos fotográficos dessas diferentes tonalidades de escurecimento, foram realizados no presente século por Barnard (8). Suas observações foram primeiramente coletadas como um catálogo de 182 objetos galáticos, o que se verificou em 1919. Posteriormente, suas observações foram publicadas na forma de um atlas mais compreensivo. Isto ocorreu em 1927. Neste estágio, contudo, a natureza das variações das tonalidades de negro não foi por ora bem compreendido. Isto tornou-se uma questão em aberto, ou seja, essas diversas tonalidades eram nuvens de matéria opaca na frente das estrelas, ou, como era sugerido, representavam buracos entre elas.?

Observações visuais de regiões escuras datam de muito tempo atrás. Em torno de 1780, Herschel identificou e mapeou manchas escuras sem a utilização de fotografia. Ele noticiou que a Via Láctea parecia ser bifurcada na região entre Scorpio e Cygnus, e anotou em seus escritos que estava vendo através de uma "alcova" na Via Láctea.

Outras observações de Herschel, as quais certamente levaram a descoberta de poeira, concerne à distribuição de nebulosas no céu. Ele notou que as nebulosas mostram uma forte tendência a não se encontrarem no plano galático. O fracasso em reconhecer este fenômeno como sendo devida a presença de poeira, também resultou em uma demora para estabelecer-se que muitos desses objetos débeis eram de fato objetos estra-galático.

As nuvens de poeira são visíveis a olho nu como "nuvens negras". Estas têm sido estudadas extensivamente por contagens estelares , desde 1910, e utilizando-se o diagrama de Wolf. (9). Somente os estudos de Trumpler (10) , 1932, são usualmente cotados como a primeira prova concreta da existência de grãos de poeira.

A princípio estes objetos eram tidos como separados do meio interestelar, podendo chegar até mesmo a constituir uma nova classe de objetos. Contudo, em aproximadamente 1940, através de avaliações estatísticas mais confiáveis realizadas pelo grupo de Stebbins, esta convicção foi quebrada, e uma consequência imediata é que o coeficiente de extinção médio observado no plano galático passou de 0,1 ou 1,0 mag Kpc^{-1} a 2,0 mag Kpc^{-1} ou acima deste valor.

b — NUVEM DE GAS.

Esta palavra apareceu no vocabulário astronômico como decorrente de uma interpretação das linhas interestelares de cálcio ionizado realizada por Adams, no Monte Wilson, uti-

lizando um espectro Colddré (11). A resolução então utilizada, cerca de 1km/seg , não foi suficiente para separar todas as linhas componentes do espectro do cálcio, contudo as componentes que evidenciavam uma velocidade de afastamento foram facilmente identificadas.

A razão pela qual Adams chamou essas entidades observadas de "nuvem" deveu-se ao fato de que uma separação das componentes do espectro que evidenciassem uma velocidade espacial era quase impossível.

Decorrentes dessas observações, na época gerou-se grande confusão e pensou-se até que "concha", "cobertura" ou "feixe" poderiam ser palavras igualmente admissíveis para o mesmo fenômeno.

COMPARAÇÃO DE (a) e (b).

Quando comparamos a história dos estudos relativos a núvens de gás e nuvens de poeira, concluímos que ambas não possuem nada em comum e que as observações básicas nos levam a fatos que são de natureza muito diferentes. Há 25 ou 30 anos atrás, o mais popular modelo de nuvem possuía uma densidade de 10 átomos de Hidrogênio (H) por cm^3 e um diâmetro de 10 parsecs. Estes números foram introduzidos inicialmente, como um "modelo conveniente de trabalho" ou como "uma tentativa de estimação" e que teve por largo tempo uso solidificado nas aplicações a "núvens padrão".

Em uma reunião da I.A.U. em Dublin, 1955, o halo galáctico foi um dos assuntos mais debatidos. Até este ano, as discussões sobre a matéria interestelar estavam associadas a regiões contidas no plano galáctico, uma vez que eram necessárias estrelas de alto brilho para que fossem realizadas medidas de extinção, emissão de nebulosas difusas e observação de linhas de absorção.

O conceito de Halo teve sua origem em estudos da Radio Astronomia. Já era sabido na época, que a radio emissão' contínua não térmica da galáxia, apresentava-se segundo uma distribuição Elipsoidal ou esférica, estendendo-se vários Kiloparsecs acima do plano galáctico. Decorrente deste conhecimento, foi sugerido que o gás encerrado no halo galáctico, seria responsável pelas radio emissões. Finalmente, as especulações de Spitzer de que um tênue gás aquecido entre as nuvens está sujeito a uma pressão a qual evita que ele se expanda, levou a predição teórica da existência do halo. Esta questão merece um estudo mais aprofundado a fim de que possamos melhor compreendê-la.

I.7. BRAÇOS - INTERBRAÇOS

Em 1952, tornou-se fato concreto, tanto decorrente da Astronomia óptica quanto da Radio Astronomia, que a nossa galáxia era possuidora de braços. Na época, a concepção da galáxia com braços não foi bem aceita, gerando grandes discussões sobre o que seriam realmente braços e meio entre braços. Tais questões só tornaram-se mais ou menos elucidadas nos dias atuais, tendo em vista o desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas observacionais.

Uma das razões para que tenha sido difícil se estabelecer, a princípio, uma relação entre matéria interestelar, braços e interbraços, deve-se provavelmente as grandes diferenças em escala. Por exemplo: tradicionalmente, o estudo do meio interestelar referia-se a regiões que se encontravam a 500 pc ou 1Kpc do sol, raramente estendendo-se a 2Kpc. Por outro lado, a convenção velocidade-distância que é principalmente utilizada para mapeamento dos braços a partir das observações da raia de 21cm, é baseada na rotação diferencial. (5)

Desta maneira, observações de regiões a 1 Kpc do sol não levariam a conclusão alguma.

I.8. GLÓBULOS - REGIÕES COMPACTA - "RIMS" - "WISPS".

Embora várias aproximações estatísticas estabeleçam uma "nuvem clássica" com aproximadamente 10 parsecs de diâmetro, qualquer observação direta com uma boa resolução, mostraria maiores detalhes. Decorrentes dessas observações, uma variedade de palavras têm sido sugeridas para descrever esses detalhes.

Não há uma hierarquia envolvendo estas palavras. Por ora, é sugerido que, os detalhes decorrentes de observações com maior resolução têm sua origem na dinâmica do meio interestelar, e as vezes na presença de campos magnéticos. Os detalhes que se apresentam muito densos e sem movimentos internos, podem ser o início de contração dentro de uma proto-estrela.

A grande atenção dada a esses pequenos detalhes,

decorre do fato de que nesses lugares uma nova estrela pode ser formada, gerando assim energia para manter o meio interestelar agitado.

Os nomes "Rims" e "Wisps" foram sugeridos para explicar certos detalhes observados nas nubes.

PARTE II.

MOLECULAS NO MEIO INTERESTELAR

II .1. EVOLUÇÃO HISTÓRICA.

O estudo quantitativo do meio interestelar teve início com a utilização do espectrógrafo em análises mais detalhadas da luz proveniente das estrelas. Em 1904, Johannes Franz Hartmann sugeriu que uma linha de absorção do cálcio ionizado vista no espectro de algumas estrelas brilhantes originava-se no meio interestelar. Mais tarde, o sódio neutro também foi observado como um constituinte desse meio. Por volta de 1937, estabeleceu-se que o hidrogênio deveria ser o maior constituinte do meio interestelar, e deveria apresentar-se sob a forma de hidrogênio atômico numa razão maior que H_2 .

A primeira molécula interestelar foi descoberta em 1937. Ela era um radical livre de carbono e hidrogênio (CH), portanto uma molécula diatômica. O radical ionizado (CH^+) e o radical cianogênio (CN) foram identificados durante os quatro anos seguintes, no espectro de algumas estrelas "blue-white" tipo O e tipo B, geralmente as mesmas estrelas na direção das quais foram observadas nuvens de cálcio e sódio. P. Swings, A. McKellar, G. Herzberg, W. S. Adams, T. Dunham e P. Merrill, foram os pioneiros na identificação dessas moléculas.

Durante os 20 anos posteriores a estas descobertas, teve lugar o aperfeiçoamento e utilização de rádio telescópios nas observações astronômicas. Em 1951 ocorreu uma das

maiores descobertas da Rádio Astronomia, que foi a detecção do hidrogênio neutro no meio interestelar, através da linha de 21cm. Nos anos seguintes, esta linha espectral foi amplamente utilizada em pesquisas sobre a estrutura galáctica.

Já em 1963 grandes Rádio Telescópios foram usados, detectando definitivamente a molécula interestelar: ^{16}OH . Este radical foi identificado através de sua absorção característica em comprimento de onda de 18cm, na direção da radio fonte Cassiopéia A, por S. Weinreb e colaboradores em "the Lincoln Laboratory of Massachusetts Institute of Technology". Em 1965 emissões anômalas do OH foram descobertas.

A forte intensidade e o perfil do espectro de emissão não usual do OH, levaram alguns astrônomos a acreditar que estes sinais não eram provenientes do OH e sim de algum componente desconhecido do meio interestelar, ao qual denominaram "mistério". Posteriormente esta questão foi solucionada e a raia foi atribuída a um mecanismo de excitação descrito como Maser (13).

Praticamente a partir de 1968, ano que marcou o nascimento da astronomia molecular, é que se pôde definir uma astroquímica. A partir de então o OH foi observado em aproximadamente 12 regiões na galáxia, todas próximas a regiões de HII, e as estrelas jovens detectadas primariamente em comprimentos de onda do infravermelho.

Moléculas interestelares constituídas de mais de dois átomos, foram descobertas no final de 1968. Estas descobertas alteraram profundamente os conceitos da química interestelar, assim como as idéias a respeito das condições

físicas que deveriam ocorrer no meio interestelar. Em 1968 a creditava-se que a densidade desse meio deveria ser tão baixa que seria difícil encontrar moléculas com mais de 2 átomos em sua estrutura, e estas por sua vez deveriam possuir pequeno tempo de vida, em decorrência da radiação ultravioleta e raios cósmicos. Tais idéias sofreram uma inversão quando o grupo da universidade da Califórnia em Berkeley (Charles H. Townes , William J. Welch, A.C. Cheung, David M. Rank e D.D. Thornton) (14) anunciaram a detecção da linha de rádio emissão de comprimento de onda 1,26cm, devido a amônia, na direção de Sagitário. Posteriormente (1969), o mesmo grupo detectou forte emissão com comprimento de onda de 1,35cm, proveniente do vapor de água interestelar e na direção de três rádio fontes: Sagitário B2, Órion A e W49.

Em março de 1969, Snyder, Buhl, Zuckerman e Palmer (15) detectaram sinais do formaldeído interestelar (H_2 ^{12}C ^{16}O) em comprimento de onda de 6,21cm. Devido ao fato de não se ter a princípio, observado outras raías do formaldeído, alguns astrônomos hesitaram em aceitar a existência de tal substância. Esta dúvida foi eliminada quando o formaldeído pesado, H_2 ^{13}C ^{16}O , foi determinado posteriormente (16).

Em abril de 1970, R. Wilson, K. Jeffers e A. Penzias (17) (18), detectaram sinais de rádio proveniente do monóxido de Carbono e do radical cianogênio do meio interestelar. Em junho do mesmo ano, foi detectado o hidrogênio cianídrico (HCN), a segunda molécula interestelar poliatômica. Em julho, B. Turner detectou o cianoacetileno interestelar, vindo a ser a terceira molécula poliatômica observada neste meio

A partir de então, a descoberta de moléculas no meio interestelar acelerou-se e hoje em dia são catalogadas cerca de 42 moléculas.

II .2. QUÍMICA DO MEIO INTERESTELAR.

A medida que moléculas são descobertas no meio interestelar, uma revolução tem lugar em nosso conhecimento da química e física das nuvens de gás e poeira, que são uma grande fração do meio interestelar. Algumas dessas nuvens, as quais eram inicialmente caracterizadas por densidades da ordem de 10 partículas cm^{-3} , temperaturas de aproximadamente 100°K . e contendo principalmente hidrogênio com pequenas quantidades de moléculas diatômicas, são atualmente conhecidos como tendo uma grande variedade de moléculas complexas. Densidades da ordem de 10^7 têm sido sugeridas para explicar a absorção de certas moléculas, assim como intervalos de temperatura entre 3° e 200°K são derivadas para essas nuvens. A densidade de algumas dessas moléculas tem invalidado explicações com base nas teorias mais antigas de formação de moléculas em superfícies de grãos. Desta maneira, processos de formação mais eficientes são necessários. O problema de explicar as grandes concentrações de moléculas complexas tem sido, ultimamente, particularmente resolvido por recentes suposições segundo as quais a razão de foto-destruição de moléculas dentro da nuvem deve ser inferior ao que se supunha anteriormente. Estas moléculas parecem existir dentro da nuvem em quantidades tais que se comportam como um escudo contra o campo de radiação ultra-

violeta.

Isto nos leva a concluir que as moléculas ocorrem, amplamente, em nuvens frias e densas, sendo que muitas dessas são identificadas em nuvens escuras de pó. Elas não se distribuem uniformemente em larga escala.

O OH(hidroxila) e H₂CO(formaldeído) parecem existir em nuvens que ocupam as mesmas regiões dos braços espirais, tal como as regiões de HII onde a densidade é elevada. A maioria das outras moléculas aparecem associadas com fontes contínuas, no sentido de que elas residem em nuvens densas neutras que envolvem ou encontram-se próximas à essas fontes. A questão sobre como as moléculas são correlacionadas com poeira é muito difícil de ser respondida. As regiões onde a maioria das moléculas são vistas, surgem completamente opacas a luz visível. OH e H₂CO quase sempre são vistas em regiões menos densas e em alguns casos onde a extinção pode ser medida. Levantamentos recentes nestas regiões indicam que OH e H₂CO estão correlacionados com a extinção. Em outras regiões, contudo, OH não parece estar correlacionado com a mesma.

As observações presentes nos fornecem pouca informação sobre a química das moléculas interestelares. Certamente estas moléculas são compostas dos 4 átomos mais abundantes, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e carbono, enquanto que enxofre e silício seriam os próximos na ordem de abundância. A partir disto pode-se imaginar que a química do meio interestelar é aleatória e que a abundância molecular é relativa à abundância de seus átomos constituintes.

A tabela 2.1. apresenta moléculas presente -

Table 2./ Interstellar Molecular Abundances

Molecule	Formula	Date	Wave-length	Observed abundances (cm ⁻²)			Abundances relative to CO			"Expected" abundance
				Sgr B2	W 51	Ori A	Sgr B2	W 51	Ori A	
Hydroxyl	OH	1963	18 cm	1 x 10 ¹⁸	8 x 10 ¹⁸	3 x 10 ¹⁴	2 x 10 ⁻³	1 x 10 ⁻⁴	1 x 10 ⁻⁴	3 x 10 ³
Ammonia	NH ₃	1968	1.3 cm	> 2 x 10 ¹⁷	2 x 10 ¹⁸	2 x 10 ¹⁵	4 x 10 ⁻³	7 x 10 ⁻³	7 x 10 ⁻³	4 x 10 ³
Water	H ₂ O	1968	1.4 cm	?	?	?	?	?	?	3 x 10 ³
Formaldehyde	H ₂ CO	1969	6.2 cm	2 x 10 ¹⁸	2 x 10 ¹⁸	3 x 10 ¹⁴	4 x 10 ⁻³	2.5 x 10 ⁻³	1 x 10 ⁻⁴	1
Carbon monoxide	CO	1970	2.6 mm	5 x 10 ¹⁸	8 x 10 ¹⁸	3 x 10 ¹⁵	1	1	1	1
Cyanogen radical	CN	1970	2.7 mm	—	1 x 10 ¹⁸	1 x 10 ¹⁵	—	1.5 x 10 ⁻³	3 x 10 ⁻⁴	1.3 x 10 ³
Hydrogen cyanide	HCN	1970	3.4 mm	3 x 10 ¹⁴	8 x 10 ¹⁴	2 x 10 ¹⁵	6 x 10 ⁻⁶	1.0 x 10 ⁻³	7 x 10 ⁻⁴	1.3 x 10 ³
X-nogen	?	1970	3.4 mm	?	?	?	?	?	?	?
Cyanoacetylene	HC ₃ N	1970	Several ¹	1 x 10 ¹⁶	—	3 x 10 ¹⁴	2 x 10 ⁻⁴	—	1 x 10 ⁻⁴	1.1 x 10 ³
Methyl alcohol	CH ₃ OH	1970	Several	3 x 10 ¹⁵	—	≤ 2 x 10 ¹⁵	6 x 10 ⁻³	—	≤ 7 x 10 ⁻⁴	1
Formic acid	HCOOH	1970	18 cm	10 ¹⁵ to 10 ¹⁶	—	—	2 x 10 ⁻³ to 10 ⁻⁴	—	—	7 x 10 ⁻³
Carbon monosulfide	CS	1971	2.0 mm	~ 10 ¹⁴	≤ 2 x 10 ¹⁵	≤ 5 x 10 ¹⁴	2 x 10 ⁻⁴	≤ 2.5 x 10 ⁻³	≤ 1.7 x 10 ⁻⁴	2.5 x 10 ⁻²
Formamide	NH ₂ CHO	1971	6.5 cm	≤ 2 x 10 ¹⁴	—	—	≤ 4 x 10 ⁻⁴	—	—	9 x 10 ⁻²
Silicon monoxide	SiO	1971	2.3 mm	4 x 10 ¹⁸	—	—	8 x 10 ⁻⁷	—	—	6 x 10 ⁻³
Carbonyl sulfide	OCS	1971	2.5 mm	> 8 x 10 ¹⁵	—	—	> 1.6 x 10 ⁻⁴	—	—	8 x 10 ⁻⁶
Methyl cyanide	CH ₃ CN	1971	2.7 mm	> 2 x 10 ¹⁴	—	—	> 4 x 10 ⁻⁶	—	—	4 x 10 ⁻⁶
Isocyanic acid	HNCO	1971	3.4 mm	5 x 10 ¹⁴	—	—	10 ⁻³	—	—	9 x 10 ⁻³
Hydrogen isocyanide?	HNC?	1971	3.3 mm	?	?	?	?	?	?	?
Methyl acetylene	CH ₃ C ₂ H	1971	3.5 mm	10 ¹⁵	—	—	2 x 10 ⁻³	—	—	1.3 x 10 ⁻²
Acetaldehyde	CH ₃ CHO	1971	28 cm	5 x 10 ¹⁴	—	—	1 x 10 ⁻³	—	—	3 x 10 ⁻²
Thioformaldehyde	H ₂ CS	1971	11 cm	Undetermined	—	—	Undetermined	—	—	2.5 x 10 ⁻²
Hydrogen sulfide	H ₂ S	1972	1.8 mm	2 x 10 ¹⁴	2 x 10 ¹⁴	5 x 10 ¹⁴	4 x 10 ⁻⁶	2.5 x 10 ⁻³	1.7 x 10 ⁻⁴	7.5 x 10 ¹
Methyleneimine	CH ₂ NH	1972	5.7 cm	6 x 10 ¹⁴	—	—	1.2 x 10 ⁻³	—	—	1.3 x 10 ⁻¹

mente detectadas em comprimento de onda de rádio. A densidade estimada de uma coluna são dadas apenas para as 3 fontes mais estudadas; Sgr B2, W51 e Ori A. Aproximadamente todas as moléculas listadas são sub-abundantes com respeito a CO. As moléculas orgânicas são favorecidas sobre as inorgânicas. Todas que contem carbono são superabundante relativamente a OH, NH₃ e S₂O. Há também evidência de que moléculas contendo oxigênio são favoráveis relativamente a thio (moléculas contendo enxôfre). Desta maneira, o CO é amplamente mais abundante que todas as outras moléculas interestelares. É também sugerido da tabela 2.1. que dentre as moléculas orgânicas, as espécies contendo nitrogênio são ligeiramente mais abundantes que as espécies que não contem nitrogênio.

Um interessante aspecto da química do meio interestelar é que a abundância de radicais livres é maior que a de moléculas estáveis. Todavia, apenas alguns destes radicais têm sido observados em comprimentos de onda de rádio; Outros, apesar de estarem difundidos na galáxia, parecem ser menos abundantes que as moléculas estáveis que se formam, possivelmente, a partir deles. A explicação para tal, consiste em que as densidades das nuvens em que se encontram sejam suficientemente altas para que reajam formando uma molécula estável. Tais reações possivelmente ocorrerão em superfícies de grãos, sendo mais rápidas entretanto, nas nuvens mais densas. Em tais nuvens reações entre radicais livres gasosos não podem ocorrer em altas taxas, devido a suas desprezíveis energias de ativação.

Dentro da faixa de densidades que

ocorre no meio interestelar (10 a 10^{16} cm), a razão de colisão situa-se entre $\sim 10^{-9}$ e 10^{-2} que é muito baixa em relação a razão de decaimento eletrônico (10^3 a 10^9sec^{-1}) ou razão de decaimento vibracional ($\sim 10^{-1}$ a 10^{-2}sec^{-1}) de moléculas típicas.

O conhecimento de parâmetros termodinâmicos (energia de ativação, seção-reta) que são usados para prever razões de reações, aplicam-se somente em casos de E.T.L. (Equilíbrio Termodinâmico Local) nos quais todos os modos relevantes de excitação eletrônica ocorrem segundo a distribuição de Boltzmann. Os parâmetros correspondentes para o caso do meio interestelar não são conhecidos. Estas dificuldades aplicam-se ao estado gasoso. Nos casos em que as reações em superfície de grãos dominam a química do meio interestelar, dificuldades ainda maiores surgirão nas interpretações. Isto decorre do fato de que virtualmente nada se sabe detalhadamente sobre reações em superfícies, não apenas sob condições interestelares, como também sob condições de laboratório, onde se mantém um controle da natureza da superfície dos grãos.

Algumas moléculas tais como CO, CN, HCN e OCS aparecem normalmente excitadas e são também vistas em emissão. A razão de colisão destas moléculas, que é responsável por sua excitação, deve exceder a razão de colisão da radiação cósmica padrão de 30K.

Recentemente, certos estados de vida-curta da amônia (NH_3) tem sido observados na fonte Sgr B₂. Isto exprime o fato de que a excitação colisional deve ocorrer em razões comparáveis à sua rápida razão de decaimento, para o estado

fundamental ($\sim 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$). A densidade total de partículas requeridas para isto deve exceder 10^8 cm^{-3} .

Ultimamente, em algumas nuvens moleculares, as diferenças na temperatura de excitação de moléculas tais como CO, CS e HCN podem ser mostradas como implicando que a excitação deve ser devido a colisões com partículas neutras, numa razão superior a colisões com elétrons. É determinado que a razão entre a densidade de elétrons e substâncias neutras é bem menor que a usualmente tomada para regiões de HI. Assim, átomos de carbono nessas nuvens densas, devem ser em sua maioria neutros, indicando entretanto que uma quantidade insignificante de radiação ultra-violeta, raio X suave, e raios cósmicos de baixa energia penetram nessas nuvens.

Moléculas observadas em comprimentos de onda ópticas (CH^+ , CH, CN) revelam condições físicas muito diferentes daquelas observadas em comprimento de onda de rádio. As moléculas "ópticas" ocorrem em nuvens relativamente rarefeitas de densidades não superiores que $10^2 \text{ a } 10^3 \text{ cm}^{-3}$, e aparentemente destituídas de "rádio" moléculas mais complexas. Recombinações radiativas e reações de substituição parecem ser os mecanismos dominantes para a formação das espécies.

A mais importante contribuição da Espectroscopia de laboratório (Apêndice I) para a Rádio Astronomia é a medida e determinação das frequências de transições moleculares. Pelo fato da maioria das moléculas na tabela 2-2 serem estáveis e possuírem alta pressão de vapor em temperatura ambiente, é relativamente fácil medir e determinar seu espectro rotacional completo. Atualmente usa-se este tipo de informa -

ção para pesquisar e identificar moléculas no meio interestelar. Têm-se determinado moléculas como radicais livres e ions moleculares que não podem ser facilmente estudados em laboratório por causa de sua grande instabilidade sob tais condições. E outros, devido a baixa pressão de vapor a temperatura ambiente.

Muitas dessas moléculas foram determinadas a cidentalmente, por rádio astrônomos que analisavam dados a par tir do conhecimento do espectro de outras moléculas. Contudo, tentativas de identificação de moléculas sem utilizar resultados de laboratório são sempre possíveis. Considerações das abundâncias cósmicas de átomos, química interestelar, substituições isotrópicas (32), calculos *ab initio* de estruturas moleculares e estrutura hiperfina, quando combinados são geralmente suficientes para identificar uma molécula com considerável confiança. Desta maneira as substâncias interestelares: HCO^+ , N_2H^+ e HNC foram identificados corretamente após serem ob servadas em laboratório com novas técnicas experimentais.

A confirmação definitiva da existência de HCO^+ e N_2H^+ em considerável abundância nas nuvens de moléculas interestelares, mostra que as reações ion-molecular devem ser uma importante e possivelmente dominante parte, na química in terestelar.

Os mais abundantes constituintes das nuvens moleculares são o hidrogênio molecular (H_2) e átomos de hélio. Apesar de não apresentarem um espectro acessível à Rádio Astronomia, constituem a parte dominante nas excitações colisionais das moléculas listadas na tabela 2-2c que são menos abun-

dantes. Pouco se sabe sobre a magnitude dessas transições colisionais sob baixas temperaturas e sob as condições interestelares. O mesmo também ocorre para as regras de seleção dessas transições.

Cálculos recentes em Mecânica Quântica envolvendo colisões entre H_e e HCN, CO e N_2H^+ elucidaram muitas dúvidas a respeito da razão de colisão. As regras de seleção para transição colisionais diferem das regras de seleção radioativas, e indicam diferenças entre as colisões neutra-neutra (substâncias) e neutra-íons. Isto ocasiona a possibilidade de distribuição de populações altamente desequilibradas, denominada inversão (aquecimento) e anti-inversão (esfriamento), em algumas transições rotacionais. Algumas vezes isto pode levar a fenômenos exóticos, tais como o alto ganho do S_2O , H_2O e masers OH.

Table 22 Known interstellar molecules as of January 1977

Number of atoms	Molecule	Optical/UV	Radio spectrum	Detected in astronomical objects*
2	H ₂ —hydrogen	✓	—	1, 2(7), 3
	OH—hydroxyl radical	✓	A-doubling	1, 2, 3, 4
	SiO—silicon monoxide		Rotational	2, 3
	SO—sulphur monoxide		Rotational	3
	SiS—silicon monosulphide		Rotational	2
	NS—nitrogen sulphide		Rotational	3
	CH ⁺ —methylidyne ion	✓	—	1
	CH—methylidyne	✓	A-doubling	1, 3
	CN—cyanogen radical	✓	Rotational	1, 2, 3
	CO—carbon monoxide	✓	Rotational	1, 2, 3, 4
CS—carbon monosulphide		Rotational	1, 2, 3	
3	H ₂ O—water		Rotational	2, 3, 4
	H ₂ S—hydrogen sulphide		Rotational	3
	SO ₂ —sulphur dioxide		Rotational	3
	HCN—hydrogen cyanide		Rotational	1(?), 2, 3
	HNC—hydrogen isocyanide		Rotational	1(?), 3
	OCS—carbonyl sulphide		Rotational	3
	HCO ⁺ —formyl ion		Rotational	1, 3
	HCO—formyl radical		Rotational	3
	CCH—ethynyl radical		Rotational	1(?), 2, 3
N ₂ H ⁺ —		Rotational	1(?), 3	
4	NH ₃ —ammonia		Inversion	1, 3
	H ₂ CO—formaldehyde		K-doubling	1, 3, 4
			Rotational	1, 3
	HNCO—isocyanic acid		Rotational	3
	H ₂ CS—thioformaldehyde		K-doubling	3
			Rotational	3
C ₂ N—cyanoethynyl radical		Rotational	2	
5	HC ₃ N—cyanoacetylene		Rotational	1(?), 2, 3
	HCOOH—formic acid		K-doubling	3
	CH ₃ NH—methanimine		K-doubling	3
	H ₂ CCO—ketene		Rotational	3
	NH ₂ CN—cyanamide		Rotational	3
6	CH ₃ OH—methyl alcohol		K-doubling	3
			Rotational	3
	CH ₃ CN—methyl cyanide		Rotational	3
	NH ₂ CHO—formamide		K-doubling	3
		Rotational	3	
7	CH ₃ C ₂ H—methyl acetylene		Rotational	3
	CH ₃ CHO—acetaldehyde		K-doubling	3
			Rotational	3
	NH ₂ CH ₃ —methylamine		Rotational	3
	CH ₂ CHCN—vinyl cyanide		K-doubling	3
	HC ₃ N—cyanodiacetylene		Rotational	3
8	HCOOCH ₃ —methyl formate		K-doubling	3
9	(CH ₃) ₂ O—dimethyl ether		Rotational	3
	CH ₃ CH ₂ OH—ethyl alcohol		Rotational	3
	CH ₃ CH ₂ CN—ethyl cyanide		Rotational	3

*1, Dark dust cloud; 2, circumstellar envelopes; 3, H II region and/or galactic centre; 4, external galaxies.

III.2.

Até muito recentemente não havia evidência avaliável diretamente, sobre a concentração de H_2 no espaço interestelar. Contudo, foi determinado (20) que a grande maioria das nebulosas escuras, ou nuvens escuras, fornecem pouca ou nenhuma evidência de emissão ou absorção na faixa de 21cm do hidrogênio atômico, indicando uma maior razão de grãos de poeira que hidrogênio se comparada às regiões normais. Isto sugere a possibilidade de que, em nuvens de poeira, o hidrogênio seja principalmente molecular.

Para confirmar a presença de H_2 e medir sua concentração diretamente é necessário observar na região ultravioleta do espectro eletromagnético particularmente entre 1.000 - 1.150 Å , dentro do qual cai a banda de Lyman de absorção por ressonância do H_2 . Tais observações, só serão possíveis com o desenvolvimento das técnicas de navegação espacial, uma vez que estas observações deverão ser feitas de fora da atmosfera terrestre. As primeiras observações usando foguetes munidos de espectrógrafo (21) mostraram que o H_2 não está presente em apreciável concentração ao longo do meio interestelar. Em 1970 Carruthers observou a banda de absorção do H_2 interestelar no espectro de ξ Persei, na região ultravioleta próxima do espectro eletromagnético. Ao longo da linha de visada a extinção visual (22) devido a poeira é em torno de 1 magnitude, o que corresponde pelo menos a uma nuvem cin-

za escura. A densidade de uma coluna de H_2 determinada era comparável àquela do H interestelar, determinado a partir da raia $L\alpha$ de absorção no mesmo espectro, indicando que aproximadamente metade do hidrogênio total deve ser molecular.

As análises teóricas de Hollenbach, Solomon e Wrickramasinghe (23) têm concordado com as observações. Em uma região de H, supõe-se que a razão ng/n é uma constante.

ng — concentração de grãos

n — concentração de átomos e moléculas que compõem o gás

Em nuvens de baixa densidade a razão entre a massa de poeira para a massa de gás, que neste caso é quase que inteiramente hidrogênio, é aproximadamente 10^{-2} . Por este motivo teremos:

$$\frac{ng}{n} \approx 10^{-2} \frac{m_h}{m_g}$$

Um grão típico (24) é de densidade $2g\text{ cm}^{-3}$, raio médio $0,17\mu\text{m}$ e massa $4 \times 10^{-14}g$. Isto nos dá $\frac{ng}{n} \approx 4 \times 10^{-13}$. A temperatura de gás T_g é aproximadamente $100K$ e $n \approx 10\text{ cm}^{-3}$ em nuvens típicas de baixas concentrações.

O equilíbrio $H - H_2$ é essencialmente determinado por um balanço entre a razão de formação de moléculas de H_2 por adsorção física em grãos, e destruição por fotodissociação. Seguindo as análises dos processos de formação propostos por Hollenbach et al, (25) os quais explicam os efeitos de imperfeições da superfície, a probabilidade de que em um choque

duas partículas fiquem coladas e as probabilidades de recombinação S e σ , serão aproximadamente a unidade sob as condições segundo as quais estamos analisando a questão.

A formação de moléculas diatômicas em grão de poeira deve ter lugar através de adsorção física ou através de ligações químicas. A formação pode ser alta, sob a baixa temperatura de grãos e gás, enquanto que em altas temperaturas ela é pouco importante.

A razão segundo a qual moléculas A_2 são formadas através de colisões do átomo A com um grão pode ser escrita como

$$\eta_A^2 \pi \rho^2 v S \sigma$$

ρ = raio efetivo de um grão

v = velocidade média de um átomo relativamente a um grão

S = a chance de que um átomo fique colado ao grão após a colisão.

σ = a chance de que uma vez colado ao grão o átomo permaneça aí tempo suficiente para que um novo átomo colida com o grão, fique preso ao mesmo e reaga com o primeiro para formar uma molécula, a qual evapora da superfície.

A probabilidade de adesão é determinada pela potência da força de atração de Van der Waals exercida pela superfície sobre o átomo que colide e pela razão segundo a qual este átomo perde energia através da superfície de colisão. Hollembeck e Salpeter -1970- (25) determinaram que, desde que $kT \ll kT_g \ll D$ onde T_g e T são temperaturas de gás e grãos

respectivamente, D é a energia de ligação de Van der Waals, o fator de adesão é dado para átomos de hidrogênio em um perfeito (grão de) cristal de gelo por

$$S(T_g) = \frac{\pi^2 + 0.8\pi^3}{1 + 2.4\pi + 0.8\pi^3 + \pi^2}$$

$$\pi = \frac{(D \Delta E_s)^{1/2}}{k T_g}$$

ΔE_s = energia média transferida à superfície devida a colisão com a mesma.

Em nuvens típicas com baixa concentração temos temperatura de gás $T_g \sim 100K$ e $n \sim 10cm^{-3}$. A temperatura de grão é também muito importante.

Dada a equação de razão de produção e conhecendo se o campo de radiação ($\bar{\epsilon}$), poderemos concluir que a razão segundo a qual ocorre fotodissociação é expressa por:

$$R_d \approx 10^{-10} n_2 S^{-1}$$

n_2 é a concentração de moléculas de H_2 , já que, para o equilíbrio $\frac{n_2}{n_H} \approx 10^{-7}$. Esta concentração é inferior

ao que se tem obtido observacionalmente através de foguetes.

Em nuvens densas a situação é modificada devido a forte absorção que reduz o campo de radiação dentro da mesma.

A concentração de hidrogênio atômico no núcleo

de nuvens densas dependerá do fluxo de raios cômicos que atingem as regiões mais profundas da mesma. Estimativas da razão de produção de hidrogênio através de dissociação por impacto do fluxo geral de radiação cômica com H_2 , tem sido feita por Solomon e Wernes (26). Eles determinaram uma razão que parece ser muito grande, indicando que substancial absorção dos raios cômicos devem ocorrer dentro das nuvens escuras.

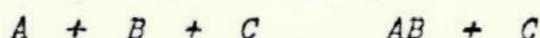
PARTE IV

CONCLUSÕES

IV. I. QUÍMICA INTERESTELAR E DE LABORATÓRIO

- CORRELAÇÃO E IMPORTÂNCIA -

Como resultado de pesquisas em laboratório, o único processo associativo na fase gasosa é o processo dos três corpos:



Em tal caso, é possível fazermos uma estimativa da razão de ocorrência de tais reações. Para tal, são feitas as suposições básicas, segundo as quais a seção reta efetiva para a associação de A com B é quase que a geométrica, e deve encontrar-se na vizinhança um átomo C suficientemente próximo para absorver a energia liberada pela reação de formação molecular (27).

Como podemos ver, estes resultados são obtidos de experimentos em laboratórios. Até que ponto podemos aplicar estes resultados ao meio interestelar? Há muito se discute sobre as condições físicas do meio interestelar, e até onde a química dos laboratórios terrestres pode ser utilizada a fim de tornar certas questões mais claras?

Tem sido comum entre muitos astrônomos a ideia segundo a qual a química do meio interestelar é totalmente diferente daquela que ocorre em qualquer outro lugar de condições físicas diferentes. Por este motivo, a química nos laboratórios terrestres tem sido relegada a um plano pouco importante, no que diz respeito à sua aplicação visando esclarecer problemas relativos ao meio entre as estrelas. Acho entretanto, que devemos observar que foi a partir de análises em laboratórios, envolvendo determinadas substâncias, que se fizeram extrapolações no sentido de que os grãos no meio interestelar seriam possivelmente, os principais responsáveis pela formação de moléculas. Baseado nessa ideia e em conhecimentos anteriores de determinados parâmetros do meio interestelar, por exemplo densidade e temperatura, outros processos químicos como associação por colisão, passaram a ocupar uma posição pouco relevante no que dizia respeito à formação de moléculas no meio interestelar. Contudo, o atual conhecimento a respeito de moléculas orgânicas que ocorrem neste meio tem sugerido razões de formação molecular mais eficientes, e em algumas nêvens, densidades superiores às até então conhecidas foram pro-

postas. Devido a tais descobertas, alguns processos tidos como pouco importantes foram sugeridos para explicar a formação de moléculas mais complexas. Por exemplo: Determinadas raias observadas em Sgr. B2 provenientes de um estado de vida curto da amônia, sugerem que a excitação colisional deve ocorrer em razões bem superiores às que se supunha anteriormente. Estas conclusões, em parte estão apoiadas no conhecimento do comportamento em laboratório, de algumas dessas substâncias.

Embora as reações químicas que ocorrem no meio interestelar possam como mecanismo básico processos segundo os quais as reações ocorrem na superfície de grãos, não devemos perder de vista que os processos tidos como secundários tem sido sugeridos para explicar resultados observacionais.

Apesar de os astrônomos, até bem pouco tempo atrás, não terem dado atenção às moléculas interestelares e menos ainda a uma química envolvendo essas substâncias, nos presentes dias, este aspecto sofreu uma inversão e já existem grupos em diversas partes, como, por exemplo os membros do " Department of Applied Mathematics and Astronomy, University of Bradford", envolvendo químicos e astrônomos, pesquisando no sentido de se estabelecer bases mais fortes para uma astroquímica ou mais precisamente química do meio interestelar.

As pesquisas nesse sentido, envolvendo grupos de astrônomos e químicos, estão sendo feitas desde 1970 (28). Os resultados têm sido surpreendentes tanto no que diz respeito a moléculas detectadas, quanto à obtenção de informações importantes sobre determinados radicais, os quais possuem baixa pressão de vapor sob as condições de laboratório.

O vínculo que existe entre a química do meio interestelar e a química dos laboratórios terrestres, pode ser ilustrado através das substâncias HCO^+ , N_2H^+ e HCN , as quais só foram identificadas no meio interestelar após terem sido observadas em laboratórios. (29) (30)

Os experimentos realizados nos últimos anos e voltados para o meio interestelar, são na realidade tentativas no sentido de reproduzir as condições existentes neste meio ou, variando os parâmetros do sistema em análise, obter dados relativos a extinção, polarização, etc., que sejam consistentes com os resultados observacionais. Por exemplo: Na tentativa de explicar a absorção, no infravermelho, do objeto BN, Gillet and Forrest (31) sugeriram que a quantidade de silicatos necessária para produzir essa absorção, poderia ser estimada a partir da transmissividade de amostras pul-

3

verizadas com vários materiais silicatados. Desta maneira podemos concluir que embora as condições de laboratório - no atual estágio do conhecimento humano - sejam bem diferentes das que ocorrem no meio interestelar, experimentos são realizados, e tem levado a resultados satisfatórios. Trabalhos neste sentido têm sido feitos em laboratórios de aerossóis.

Uma outra grande ferramenta para se investigar o meio interestelar é o cálculo teórico, sendo este o segundo meio através do qual poder-se-á investigar sobre a química das núvens interestelares. Embora sejam amplamente utilizados os espectros de absorção molecular, obtidos em laboratório, para investigação do meio interestelar, os calculos teóricos podem nos levar a resultados satisfatório quando não dispusermos de tais informações. (32). Recentes desenvolvimento em Mecânica Quântica relativos a razão de colisão entre H_e , HCN, CO, e N_2H^+ , removeram muitas incertezas associadas a tais razões (33). Os calculos utilizados em tais estudos têm se tornados mais eficientes quando associados a experimentos em laboratório. Deste modo devemos notar que a intensificação das pesquisas e conseqüente aumento de dados relativos à química do meio interestelar, teve como importante consequencia a união entre a química e astronomia, sendo esta união possivelmente, o principal responsável pelo desenvolvimento tão rápido durante os ultimos 4 anos, da química do meio interestelar. Assim é obvio que alem das resultados observacionais, dispomos basicamente de dois outros instrumentos através dos quais poderemos investigar indiretamente o meio entre as estrelas. Contudo, apesar desta disponibilidade, a manipulação de tais instrumentos tem sido impraticavel devido a complexibilidade da matematica envolvida nos desenvolvimentos teóricos.

Apesar de possuímos tão fortes ferramentas para investigar a química em diversas regiões da galáxia, não somos capazes ainda de manipula-las perfeitamente. De acordo com o atual estágio das pesquisas humanas neste sentido, e a despeito de seu desenvolvimento brusco nos ultimos anos, parece que se faz necessário uma reformulação básica nos conceitos científicos do homem, no sentido de que pelo menos os desenvolvimentos teóricos sejam simplificados e assim sejam manipuláveis.

O quadro que poderíamos montar a partir das informações de que dispomos a respeito da química do meio interestelar, seria que este encontra-se nos primórdios de sua evolução; uma espécie de "paleolítico" em que o homem procura identificar os componentes básicos nos quais a química des deste meio tem sua base.

Embora seja este o aspecto da química interestelar, questões relativas a uma química mais evoluída têm sido propostas com base em resultados observacionais e suas soluções certamente revolucionarão a concepção e o conhecimento humano. -----

Questões tais como: a) De que maneira são formados os grãos no meio interestelar?

b) O que em uma dada nuvem seria responsável pelo "disparo" da mesma no sentido de colapsar em uma estrela? Seria um estágio de evolução química da mesma?

c) De que maneira a evolução físico-química de uma nuvem interestelar leva a formação de um sistema planetário? Como a composição desta nuvem inicial poderia levar um sistema a um alto grau de organização?

são tão importantes que suas soluções certamente atingirão diversos campos de pesquisa da ciência, como por exemplo: Biologia, Física, Química e possivelmente estabelecerão base para a reformulação ou confirmação de ideias a respeito do que seja a vida.

Em suma, é este aspecto químico que é responsável pela evolução, desde a origem da galáxia até o paramersium, este microorganismo / que pode ser encontrado em qualauer poça d'agua que se preze.

IV.2. ESPECTRO INFRAVERMELHO COMO FERRAMENTA DE INVESTIGAÇÃO DO MEIO INTERESTELAR.

I. REGIÃO DE OBSERVAÇÃO E TÉCNICA OBSERVACIONAL

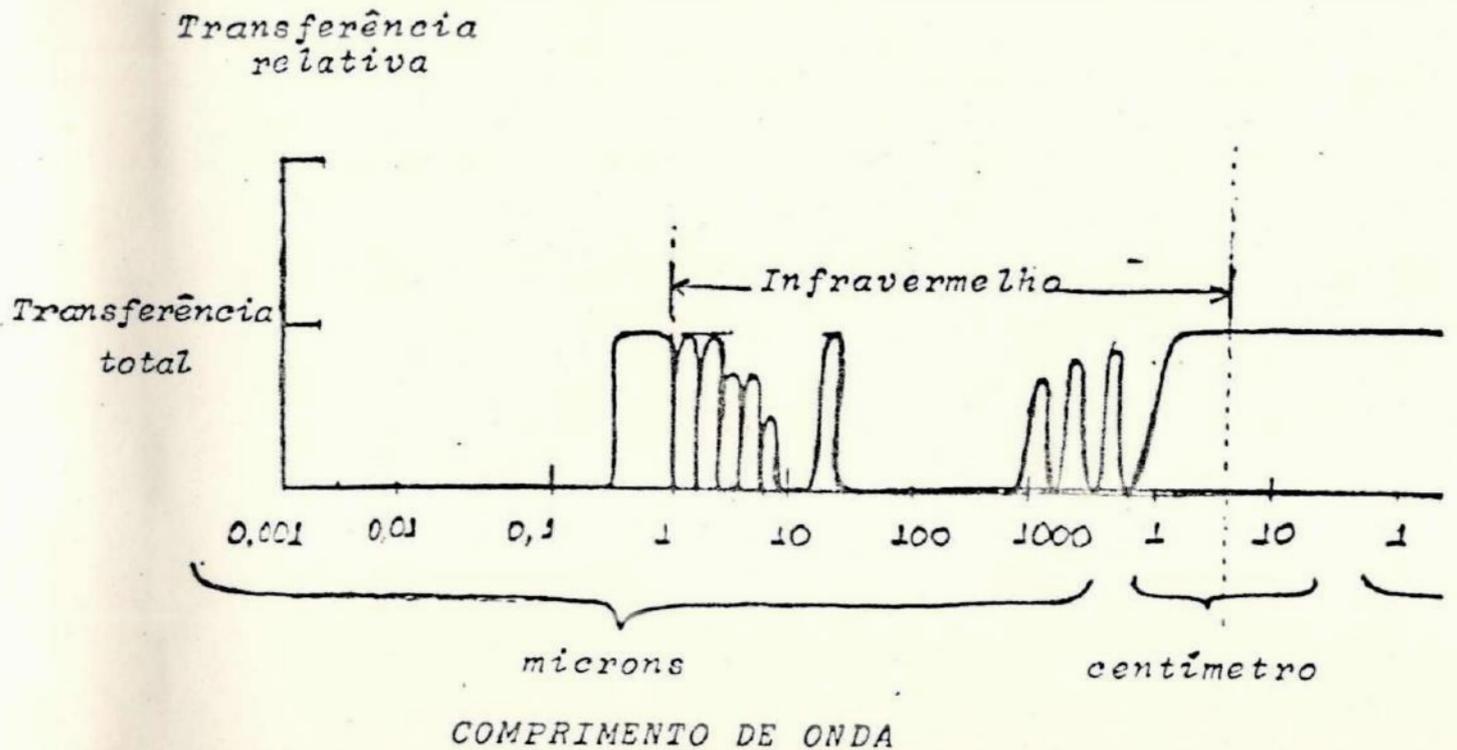


Figura IV.2.1. - Mostra a transparência da região infravermelha do espectro eletromagnético, na atmosfera terrestre.

A figura (IV.2.1.) nos mostra como a atmosfera terrestre bloqueia a região infravermelha do espectro eletromagnético. É bastante visível que temos apenas quatro faixas de transparência total e seis outras pequenas faixas de transparência parcial. Logo, as observações astronômicas realizadas na superfície da terra, possuirão apenas quatro regiões confiáveis que são aproximadamente $0,5\mu$ a 2μ , 2μ a $4,8\mu$, 25μ a 30μ e $2m$ a $6m$.

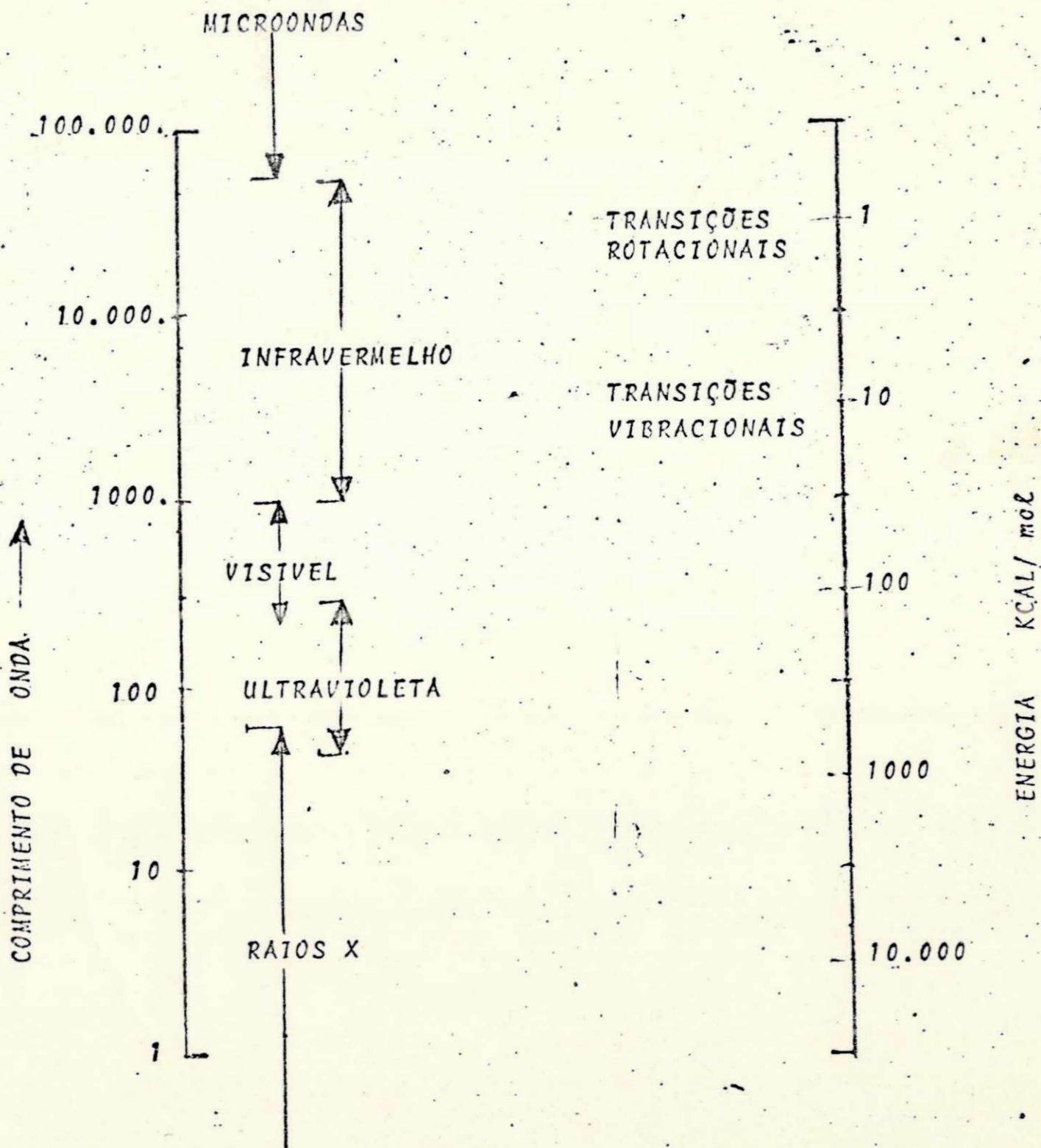


Fig. IV.2.2

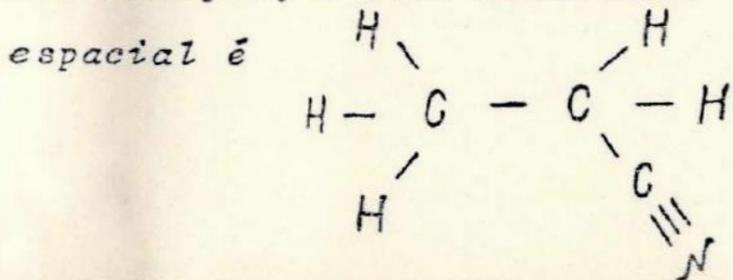
As observações nas janelas do infravermelho próximo têm sido feitas utilizando-se telescópios infravermelho. (34). Uma das maiores inconveniências em tais observações é que sob condições normais de temperatura os instrumentos ir radiam nesta faixa do espectro eletromagnético, gerando um alto nível de ruído e para eliminá-lo são utilizadas técnicas especiais.

Observações da nebulosa do Orion, nesta faixa infravermelha do espectro, realizadas em 1973 por Gillett e Forrest na University Of Minesota utilizaram filtros resfriados a temperatura do N_2 líquido (cerca de $4^{\circ}K$) e detectores de Cu:Ge (cobre-germânio) que operaram a cerca de $4^{\circ}K$.

As pesquisas astronômicas nesta faixa espectral intensificaram-se bastante nos últimos anos, a medida que foram atingidas melhores resoluções e novas técnicas foram utilizadas.

II. RESULTADOS OBSERVACIONAIS

A faixa infravermelha do espectro eletromagnético é a região que contém basicamente linhas espectrais devidas a estruturas moleculares. (Figura IV.2.2). Essas linhas surgem normalmente como um agregado de bandas de absorção, e devem-se a vibrações moleculares de Estiramento e Deformação. Por exemplo, o etil cianídrico ($CH_3 CH_2 CN$), cuja estrutura



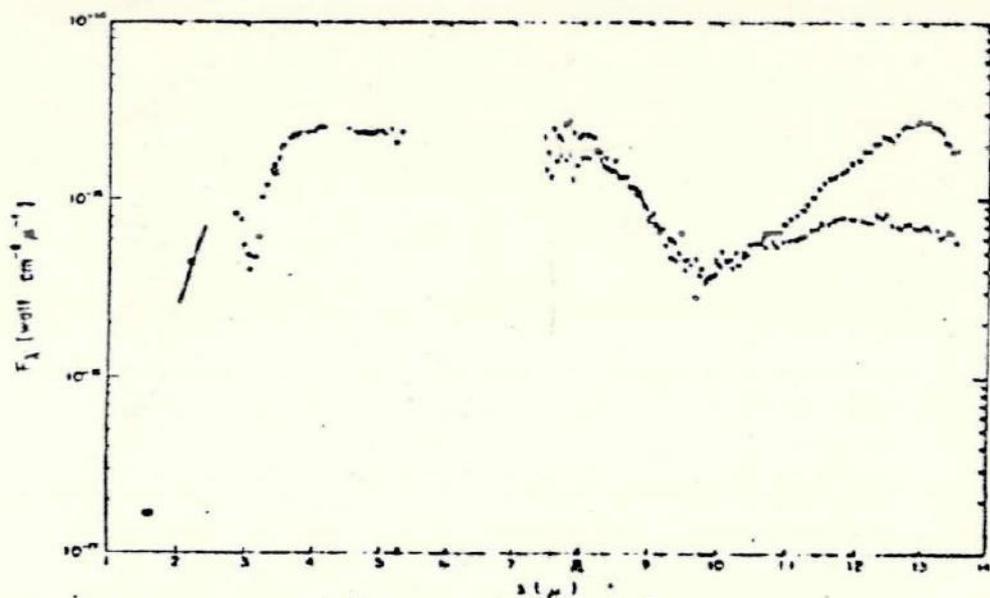


Figura IV. 2. 3.
(Observações espectrais de BN — KL)

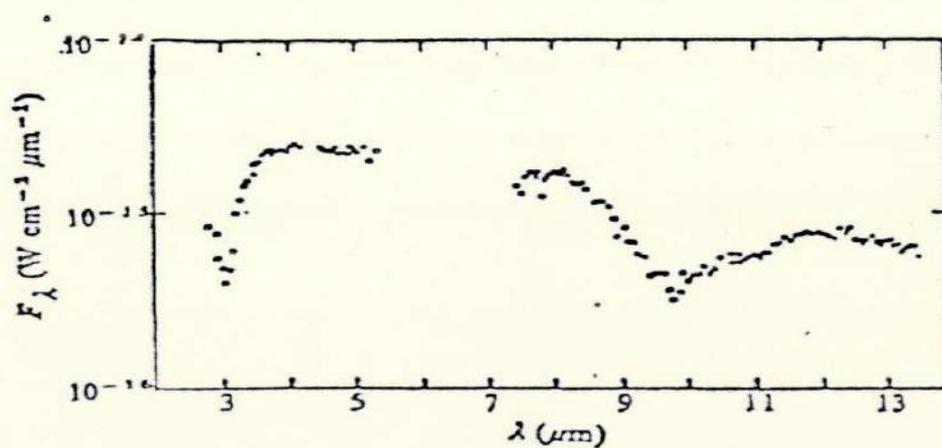


Figura IV. 2. 4.

(Espectro Infravermelho do objeto BN na Nebulosa do Orion)

possui 21 modos fundamentais de vibração, o que seria responsável por uma grande quantidade de raias de absorção.

Observações de estruturas moleculares nesta faixa espectral não nos fornecem informações qualitativas relativas ao meio em que são observadas. Contudo, os espectros de regiões cuja composição química seja homogênea, apresentam bandas de absorção bem agudas e bem resolvidas. Enquanto que, para uma região de composição química heterogênea na qual os componentes da mesma encontra-se praticamente em iguais proporções, temos espectros de absorção cujas bandas apresentam-se arredondadas e mal resolvidas. Tais ^{espectros} aspectos, também caracterizam substâncias moleculares de alto peso atômico e contendo diversos grupos funcionais.

As pesquisas espectroscópicas no infravermelho envolvendo macromoléculas tais como proteínas ou certamente alguns aminoácidos, tem apresentado dificuldades consideradas insolúveis e até mesmo além da imaginação (35). Todavia, o fato de certos grupos funcionais possuírem transições vibracionais características, elimina ^{certas} dificuldades.

Nos últimos anos, pesquisas têm sido feitas nesta faixa espectral dentro de uma "janela" compreendida — entre 2.8 e 13.5 μ , e os resultados observacionais deram origem a diversas interpretações.

A partir dos resultados observacionais da fonte pontual B-N e da nebulosa K-L em 2,8 e 13,5 micron, (31), da qual se obteve a figura IV.2.3, F. Hoyle, N. C. Wickramasinghe, J. Brooks e G. Shaw propuseram que a absorção característica das núvens moleculares escuras da galáxia deveria ser devida a polímeros orgânicos complexos (36).

Esta ideia está apoiada no fato de que a composição química do meio interestelar é incerta, e que as observações do excesso de infravermelho em estrelas frias, combinados com os cálculos termodinâmicos apro-

priados, levam a concluir que grãos compostos de silicatos, ferro e grafite são produzidos nas estrelas(37). Assim, seria muito pouco provável que esse material sozinho, fosse responsável por todas as propriedades do meio interestelar. Desta maneira, baseados nas abundâncias cósmicas; F. Hoyle e N. C. Wickramasinghe sugeriram que os polímeros prebióticos ocorrem no meio interestelar e têm sua origem na superfície dos grãos.

Baseado no espectro infravermelho do objeto BN, é que as conclusões anteriores tomaram maior consistência. Observando com certa atenção a figura IV.2.4, veremos que ela apresenta um espectro arredondado e também não muito bem resolvido. Estes dois aspectos nos leva a sugerir que o meio responsável pela absorção, é heterogêneo com seus componentes em iguais proporção, ou então é possuidor de substâncias altamente complexas e polifuncional.

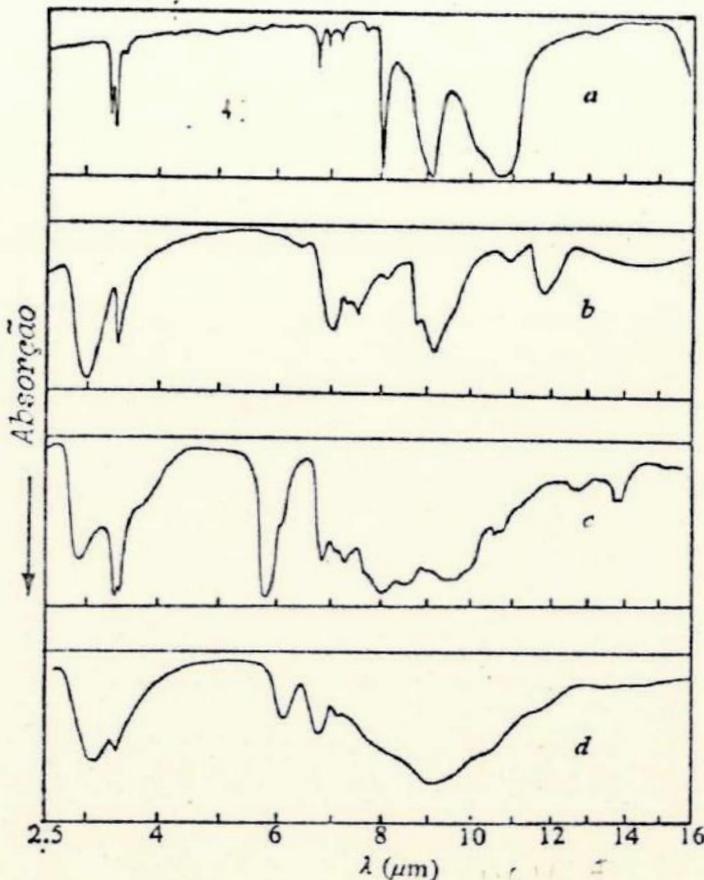


Fig. IV.2.5- a- absorção do poli formaldeído. b- alcoolpolivinílico. c- resina natural d- absorção média devida a 18 polímeros selecionados de diferentes tipos.

Se a última hipótese é verdadeira, as substâncias como polímeros certamente ocorrerão, uma vez que nesse meio há condições para que reações desta natureza ocorram.

Baseados em espectros de absorção molecular, Hoyle e Wickramasinghe (44) propuseram uma mistura de polímeros prebióticos para explicar a absorção observada na direção da fonte pontual BN. O resultado de experimentos realizados por esses dois pesquisadores são apresentados na figura IV.2.5, donde se pode concluir que há uma razoável concordância entre o espectro mostrado pela parte d desta figura e o espectro exibido pela figura IV.2.4. Deste modo, sugeriram a existência de polímeros no meio interestelar.

Com o desenvolvimento das técnicas observacionais, tem-se verificado a ocorrência de moléculas complexas nas nuvens de poeira interestelar. Para que tal ocorra é necessário, que a nuvem possua densidades tais que a parte externa comporte-se como um escudo à radiação ultravioleta. Desta maneira, a região nuclear será mais fria que todo o restante, e as reações na superfície dos grãos deverão ocorrer em maiores taxas nessa região / mais fria.

Tentativas no sentido de explicar a absorção devida a moléculas tais como amônia, têm sugerido densidades da ordem de 10^8 cm^{-3} para / para as regiões nas quais estas raias têm sido observadas. Sob tais condições, a probabilidade de que sejam formadas moléculas complexas é aumentada, e é bem provável que tenhamos uma nuvem densa o suficiente para absorver, em suas regiões mais externas, a maior parte da radiação que poderia dissociar (fotodissociação) as moléculas formadas. Deste modo, é bem provável que nessas regiões haja moléculas mais complexas do que as que se tem observado. Assim, se as nuvens interestelares possuem tão altas densidades e as reações químicas, neste meio, ocorrem basicamente na superfície de grãos, eu sugiro que as energias liberadas durante as reações nas superfícies desses grãos não são apenas responsáveis pela excitação de algumas moléculas já existentes, mas também são responsáveis pela excitação / de algumas moléculas, enviando os elétrons de suas ligações para orbitais / antiligantes, de modo que a energia de ligação é diminuída, tornando assim essas moléculas mais reativas. Tal mecanismo pode ser responsável por processos de polimerização em cadeia, uma vez que a abundância de íons no meio / interestelar é elevada.

A existência de polímeros tem sido proposta por muitos pesquisadores. De acordo com Wickramasinghe, as substâncias que ocorrem no

meio interestelar e que são abundantes o suficiente para explicar a extinção visual observada, são C, O e N (38).

A possibilidade de ocorrer O na forma de gelo de H_2O / tem sido bastante discutida, e a banda de 3,1 característica desta substância não foi ainda detectada em estrelas moderadamente avermelhada. Devido a isto e a grande abundância do formaldeído, foi sugerido que estes condensam-se na superfície de grãos silicatos, através de uma polimerização em cadeia ... $CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O...$, resultando na formação de um polímero cristalino conhecido como polioximetileno (POM). Esta substância possui propriedades de extinção e polarização consistentes com as observadas no meio interestelar. Resultados desta natureza tem levado os astrônomos a pensarem que os grãos devem ser os principais responsáveis por estes processos de polimerização.

Tem sido bastante difundida entre os astrônomos a / idéia segundo a qual a energia liberada por uma reação na superfície de um grão seja responsável pelo desprendimento de outras moléculas então existentes no grão. Todavia, acho que esta energia liberada pelas reações não é / apenas responsável pela evaporação de outras moléculas existentes na superfície do grão, mas também responsável pela formação de substâncias moleculares mais complexas. Esta idéia está apoiada no conhecimento da existência / de densidades altas no meio interestelar, da grande abundância de radicais livres e na suposição de que a energia liberada em uma reação pode levar os elétrons ligantes de uma molécula para um nível anti-ligantes, de modo que esta substância torna-se mais reativa por colisões. Devido a ocorrência de / regiões com altas densidades e grande abundância relativa de radicais livres, poderemos supor com alguma segurança, que estas condições são favoráveis à ocorrência de polimerização em cadeia.

Dos resultados anteriores sabemos que polímeros já foram observados no meio interestelar, e também que essas substâncias foram / sugeridas para explicar certas observações, polarizações e extinções. Se / juntamos a estas condições a suposição de que a polimerização em cadeia poderá ocorrer na superfície de grão, poderemos estabelecer um projeto de / pesquisa visando elucidar e estabelecer bases teóricas mais fortes sobre / a possível ocorrência de polímeros no meio interestelar. Neste sentido, podemos desenvolver um estudo teórico sobre os polímeros e utilizar os resultados experimentais de espectroscopia molecular em infravermelho, fazendo / um confronto com os espectros obtidos de fontes galácticas. Utilizando também a suposição de que algumas moléculas de um grão podem distribuir seus /

elétrons em um orbital molecular anti-ligante (como resultado da absorção/ de energia por esta molécula quando de uma reação exotérmica na superfície do grão) poderemos estimar a energia de ligação de molécula neste estágio, e assim tentar inferir que polimerizações poderiam ocorrer a partir de / tais condições.

Também me parece uma boa fonte de investigação sobre / as nuvens interestelar, (particularmente a que deu origem ao sistema solar) os cometas e os meteoritos do tipo condritos carbonáceos.

IV.3. AS NUVENS INTERESTELARES E SUA CORRELAÇÃO COM O ASPECTO EVOLUCIONAL BIOLÓGICO.

O problema da vida é amplo diante da ciência humana. Ele é ao mesmo tempo, astronômico, geofísico, geoquímico, fotoquímico, físico-químico, em síntese um problema de física cósmica. Ele é inconsistente para um especialista, todavia tornar-se-á magnífico se fizermos um confronto das ciências citadas.

Este problema tem sido discutido arduamente com base mais científica, desde os experimentos de Pasteur que elucidaram definitivamente uma das grandes dúvidas do homem a respeito da geração da vida, ou seja: se os seres vivos vieram a existir por Biogênese ou Abiogênese. Todavia, desde os primórdios da filosofia humana estas questões já eram amplamente discutidas.

Alguns cientistas baseados nos ensinamentos de

Heródoto:

"Dê-se tempo ao tempo e tudo pode acontecer", atribuíram ao "acaso criador" a origem da vida, graças a uma flutuação estatística molecular excepcional.

As observações da natureza nos levam a concluir que o acaso é capaz de gerar as arquiteturas mais complexas e mais improváveis. Isto é evidenciado na cristalização da neve, cristalização ^{de la glicerina} até mesmo na aparição de cristais em um bloco límpido de vidro.

Esta hipótese tem a vantagem de poder ser submetida a um tratamento estatístico no campo da teoria das probabilidades. Guye examinou esta questão e concluiu que o movimento molecular térmico desordenado, movimento Browniano, exigiria tempos proibitivos para a aparição de uma estrutura assimétrica, ou seja, tempos cuja ordem de grandeza seria superior ao tempo de formação do próprio universo.

Segundo experimentos realizados por Boltzmann, no qual utilizou um sistema fechado contendo 50cm^3 de hidrogênio (H) e 50cm^3 de gás carbônico, deverá se esperar cerca de 10^{12} anos para que tenhamos a chance de observar a separação espontânea de uma molécula de gás carbônico deste sistema. Na escala cósmica a unidade geológica de tempo é o bilhão de anos, o que comparado ao resultado obtido por Boltzmann torna-se uma quantidade pequena. Logo, as flutuações não podem interferir na organização do universo.

Uma grande quantidade de hipóteses têm sido propostas para explicar como, possivelmente, a vida se originou. Dentre elas podemos citar as propostas por H. Von Helmholtz, Lord Kelvin, S. Arrhenius e Van Tieghen (41).

Já em 1955 Miller sintetizou aminoácidos a partir de uma pressuposta atmosfera primitiva, e o conhecimento desta atmosfera pode até mesmo nos fornecer informações a respeito da estrutura da Terra primordial.

A despeito das hipóteses de Pflüger, A.I. Oparine, Stoklasa, Bresler e Haldane (41) sobre a síntese de Matéria Orgânica na terra primitiva sob as condições atmosféricas de então, o problema da evolução dos processos químicos e da própria composição química da Terra em tais épocas, ainda é uma questão no âmbito das hipóteses.

O problema da origem da vida não é biológico, pois durante o processo de formação do primeiro ser vivo a vida não existia ainda. Desta maneira isto se constitui num problema de física e química cósmica. Para melhor entendê-lo devemos pois interpretar dados relativos à cosmografia e geogenia, o que vem a ser a visão astronômica do universo e o estudo da origem ou formação da terra respectivamente.

A geogenia ^{arho que} pode ser encarada basicamente como decorrente de dois estágios; o primeiro consiste na evolução do gás e poeira, constituintes do meio interestelar, em estrelas e o segundo a formação dos planetas, (neste caso a Terra) a partir do sistema resultante do primeiro estágio.

Abordo a geogenia sob este aspecto pelo fato de a evolução da nuvem primitiva em estrela e daí em planeta, ^{soçen es ar} está certamente, intimamente ligado à composição química (42) desta nuvem primitiva.

McNally (42) analisando as diversas hipóteses a respeito da formação de estrelas, concluiu que o processo

mais viável é aquele segundo o qual a estrela tem lugar a partir do desequilíbrio de uma nuvem de gás e poeira. Tem sido também sugerido para estes processos evolucionais a existência de substâncias refrigerantes (42). Dentre elas, temos como mais eficiente o hidrogênio molecular neutro

O gráfico (IV.3.1) a seguir nos fornece o comportamento de refrigeração de algumas substâncias das nuvens.

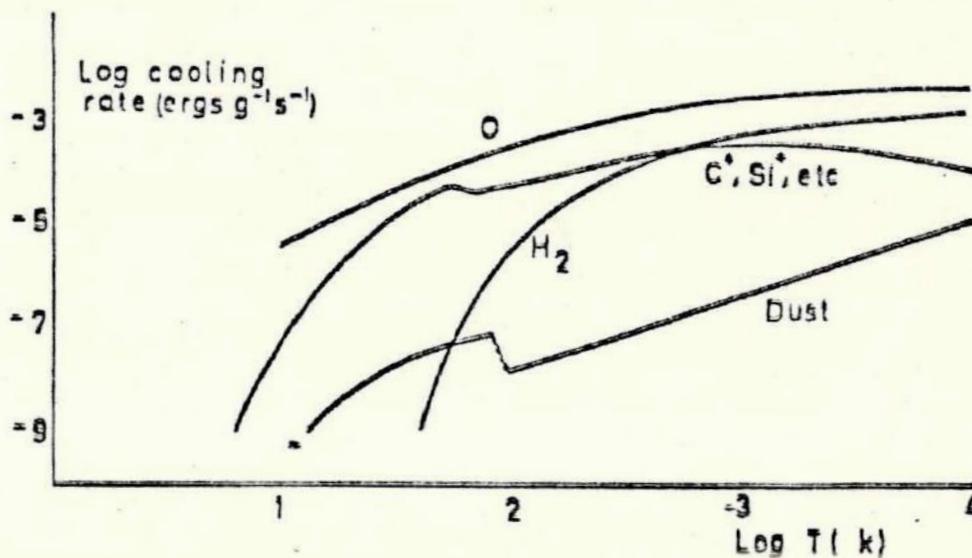


Gráfico IV.3.1

Além da composição química ser um fator possivelmente muito importante para o mecanismo de evolução de uma nuvem, é também responsável pela formação de sistemas planetários, determinando certamente a natureza qualitativa desses planetas (42).

É de suma importância que não deixemos de observar que análises desta natureza nos levarão a conclusões a respeito da atmosfera primitiva, a partir da qual e das condições geológicas, geofísicas e geoquímicas, teve lugar o mecanismo de evolução para a formação da vida. Fica evidente entre-

tanto que mesmo elucidado a parte astronômica no que diz respeito a origem da vida, o problema não estará em todo solucionado. A contribuição da astronomia para a resolução deste problema é de grande importância. E tal solução, como as de todas as outras ciências relacionadas ao problema, é extremamente laboriosa e difícil.

Apesar de tudo, me parece óbvio que os primeiros passos no sentido de a Astronomia apresentar sua contribuição para resolver este problema é exatamente buscar o conhecimento da composição e evolução química, mais especificamente evolução e composição molecular, das nuvens que constituem o meio interestelar. Pesquisas neste sentido podem ser realizadas seguindo o esquema do item anterior onde é proposta a formação de estruturas moleculares complexas tais como polímeros, na superfície de grãos.

APÊNDICE I

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO PARA INVESTIGAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.

I.1. Devido a existência de vários sistemas de unidades com os quais trabalha-se constantemente em espectroscopia é apresentada a Figura 1.1, onde são relacionadas as grandezas e respectivos valores numéricos para os diversos sistemas de unidades utilizáveis.

Apesar de serem utilizadas várias unidades de medidas, a mais comum, nas regiões ultravioleta e visível é o milimicron ($m\mu$, $10^{-7}m$); na região do infravermelho são o micron (μ , $10^{-4}cm$) e o número de onda (cm^{-1}), que representa o número de ondas por centímetro. Apesar do mecanismo de absorção de energia ser diferente nas regiões do ultravioleta, visível, infravermelho e ressonância nuclear magnética (43), o processo fundamental é a absorção de certa quantidade de energia. A estas absorções estão associadas transições eletrônicas tanto atômicas quanto moleculares (Apêndice III).

A energia absorvida ou emitida durante esses processos é diretamente proporcional à frequência da radiação incidente). Para uma dada excitação, uma molécula ou um átomo absorve energia de uma dada frequência. Se este fosse o caso para todas as moléculas de uma substância, nós observaríamos uma série de linhas de absorção. Contudo um grupo de moléculas possui diferentes estados de vibração e rotação (44); e cada estado difere do outro de uma pequena quantidade de ener

gia. Assim um grupo de moléculas absorve energia em uma região restrita e dá origem a uma banda de absorção ou pico.

Interpretações de espectros moleculares têm sido realizadas baseadas, quase que totalmente, em relações empíricas com extensa compilação de dados. Em conseqüência, uma dada absorção pode usualmente ser atribuída com razoável segurança a um grupo ou a um arranjo de átomos na molécula. Na investigação de espectros desconhecidos utilizou-se desde os processos clássicos até os métodos físicos mais modernos⁽¹⁾. Atualmente os vários métodos espectroscópicos constituem-se nos métodos físicos mais frequentemente usados. A absorção no ultravioleta e no visível é causada especialmente por excitação eletrônica e o espectro fornece informações limitadas com relação à estrutura da molécula. A absorção no infravermelho é devida a vibrações moleculares de um^o de outro tipo. () O espectro é geralmente complicado e contém diversos picos de absorção poucos dos quais podem ser interpretados com segurança. Por outro lado, o espectro de ressonância () do próton de um composto, devido a transições nucleares do spin, pode ser geralmente interpretado de maneira total, e fornece informações a respeito do número, natureza e vizinhança de todos os prótons da molécula.

(1) Estes processos Clássico e Moderno referem-se a comparação de espectros e Métodos quânticos, respectivamente

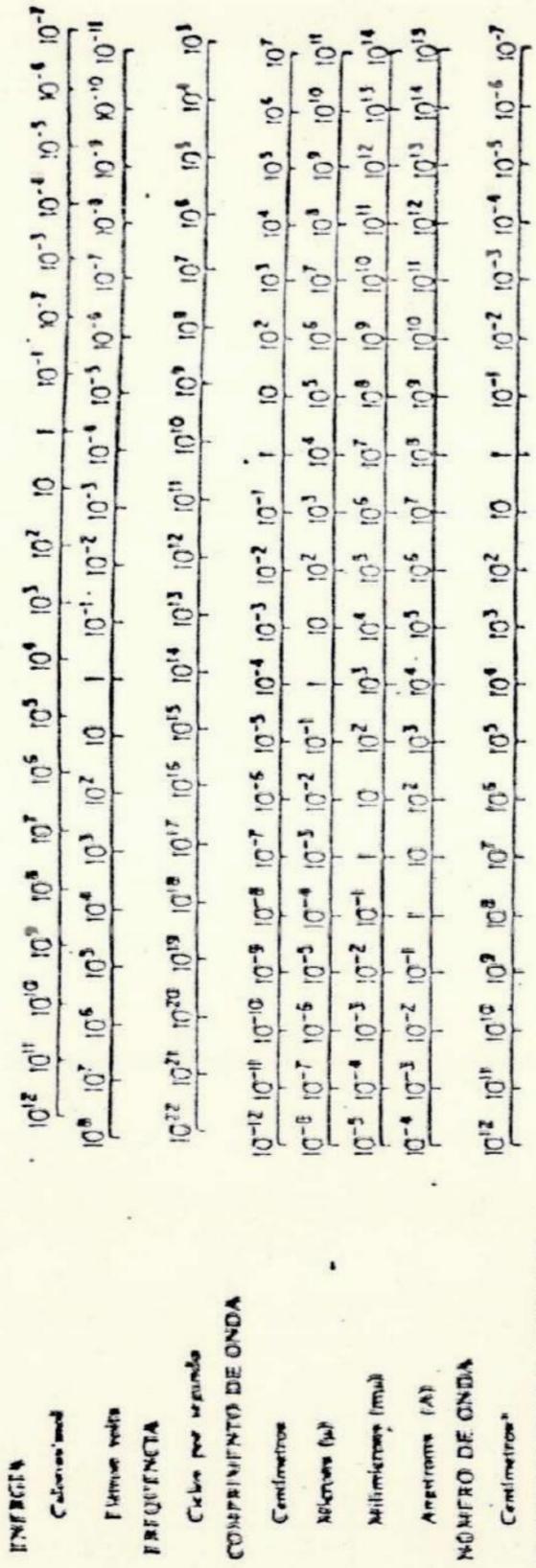


Fig. 1-10 espectro eletromagnético.

1.2. ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA.

A absorção de Radiação Eletromagnética por compostos orgânicos na região do visível e do ultravioleta envolve a promoção de elétrons de orbitais moleculares

(Apêndice III) do estado normal para outros de maior energia. Estes estados de maior energia são descritos como orbitais moleculares que estão vazios no estado normal ou não excitado, e são comumente denominados orbitais antiligantes (Apêndice III).

A presença de um elétron em um orbital antiligante indica claramente que a molécula está em um estado de alta energia. A densidade eletrônica entre os núcleos atômicos é menor que a densidade do núcleo em estado isolado. No estado excitado alguns elétrons da molécula ocupam orbitais, antiligantes; e, não fosse o fato de que os orbitais ligantes nos estados de menor energia têm suficiente caráter ligante para garantir a estabilidade da mesma, haveria dissociação.

As transições eletrônicas \longrightarrow envolvidas na região ultravioleta e do visível são do seguinte tipo:



A energia necessária para a transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ é muito alta, portanto compostos nos quais todos os elétrons das camadas da valência (45) são envolvidos na formação de ligações simples, como hidrocarbonetos saturados (43), não mostram absorção na região ultravioleta comum. Todavia há exceção e que é ilustrada pelo ciclopropano ($\lambda_{\text{max}} \approx 190 \mu\text{m}$).

Compostos que possuem elétrons não ligantes em

átomos de oxigênio, nitrogênio, enxôfre ou halógenos podem mostrar absorções devidas a transições $n \rightarrow \sigma^*$. Estas transições envolvem menos energia, do que $\sigma \rightarrow \sigma^*$; em consequência, moléculas contendo elétrons não ligantes geralmente mostram absorção na região ultravioleta comum.

Quer um composto orgânico apresente um espectro característico acima de $210 \text{ m}\mu$, quer não, geralmente mostra uma absorção cuja intensidade aumenta na direção dos menores comprimentos de onda, contudo, ainda na mesma região do espectro. Esta absorção é devida em parte à transições $n \rightarrow \pi^*$ próximas a $200 \text{ m}\mu$, para moléculas que contêm átomos de oxigênio, nitrogênio, enxôfre ou halogênios.

Transições para orbitais antiligantes π^* são associadas apenas a centros insaturados (43) na molécula; requerem elas energia ainda menor, geralmente bem enquadradas na região do espectrofotômetro ultravioleta comum. Por exemplo, aldeídos e cetonas saturados mostram uma absorção de menor intensidade ao redor de $285 \text{ m}\mu$, atribuída a uma transição $n \rightarrow \pi^*$, e uma absorção de grande intensidade ao redor de $180 \text{ m}\mu$ que é atribuída a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Geralmente absorções devidas a essas transições se realizam entre as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \sigma^*$.

A Figura 2.1. mostra as energias de excitações eletrônicas relativas para estas transições.

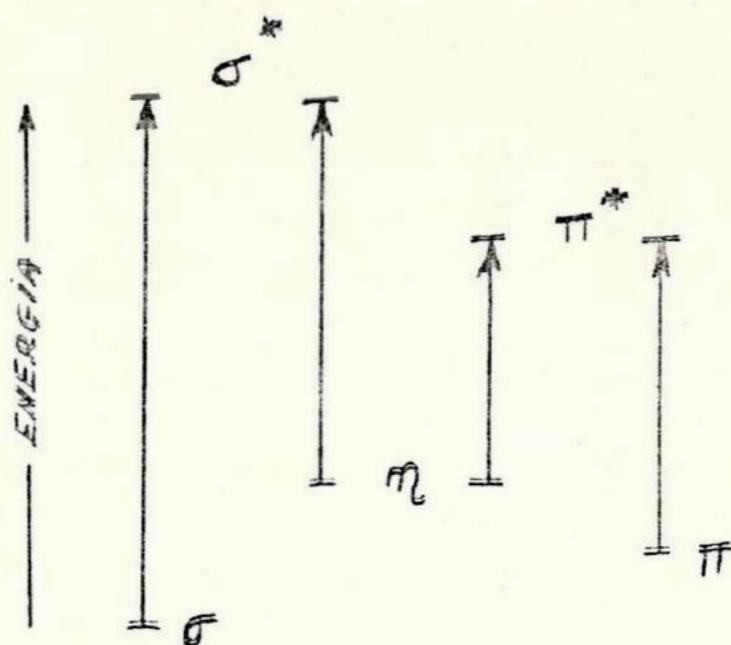


Figura 8.1

Grupos funcionais idênticos em diferentes moléculas não absorvem necessariamente no mesmo comprimento de onda. A variação de energia de uma transição particular determina a posição de absorção de um determinado grupo. Transições de grupos funcionais idênticos em moléculas diferentes não necessitam obrigatoriamente da mesma energia devido à vizinhança estrutural diferente.

O valor do coeficiente de extinção para uma dada absorção é diretamente proporcional à probabilidade da referida transição eletrônica; quanto mais provável a transição tanto maior será o coeficiente da extinção.

As estruturas eletrônicas exatas dos estados de alta energia das moléculas que absorvem luz ultravioleta ou

visível não são bem compreendidas.

Um grupo funcional isolado que esteja em conjugação com outro grupo é chamado cromóforo, se mostrar absorção característica na região do visível ou ultravioleta. Se uma série de compostos tiver o mesmo grupo funcional, todos os compostos absorverão aproximadamente no mesmo comprimento de onda.

I.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.

Em contraste com os picos observados na região do ultravioleta, para muitos compostos orgânicos, o espectro no infravermelho fornece um rico agregado de bandas de absorção. Muitas dessas não podem ser atribuídas corretamente; contudo, as que podem, fornecem um conjunto de informações estruturais sobre a molécula.

I.3.1. VIBRAÇÕES MOLECULARES.

Há dois modos fundamentais de vibração das moléculas: ESTIRAMENTO, em que a distância entre os átomos aumenta ou diminui, porém os átomos permanecem no mesmo eixo de ligação, e DEFORMAÇÃO, em que as posições do átomo muda em relação ao eixo original de ligação. Essas vibrações moleculares também ocorrem em frequências quantizadas (43).

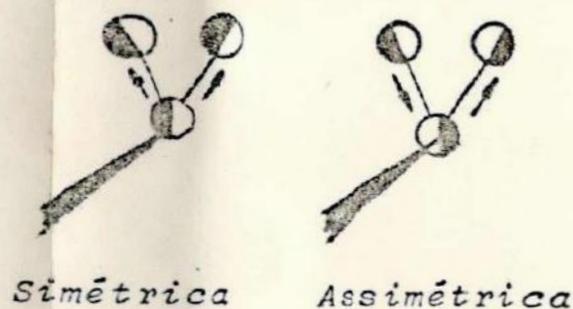
A absorção de radiação nestas frequências deve-se à absorção de fótons de mesma frequência que a de vibração da molécula. Posteriormente, esta energia é dissipada sob

forma de calor até que a molécula atinja o estado fundamental.

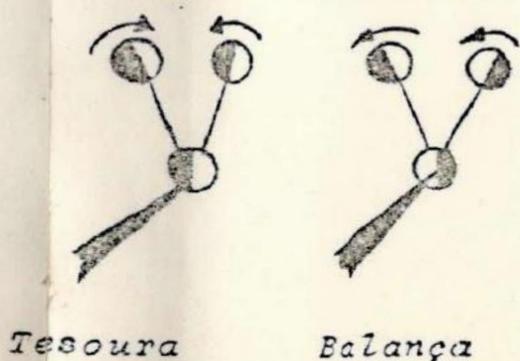
Uma molécula não linear que contém n átomos, tem $3n-6$ vibrações fundamentais possíveis (45), que podem ser responsáveis pela absorção de radiação na região do infravermelho. Para que uma determinada vibração resulte em absorção de energia infravermelha, deve causar variação no momento dipolar da molécula (44). Assim, moléculas que contêm elementos de simetria darão origem a espectros simplificados. A vibração de estiramento $C=C$ do etileno (C_2H_4) e o estiramento simétrico $C-H$ do metano (CH_4) não originam bandas de absorção na região do infravermelho.

Bandas adicionais de absorção podem surgir devido à presença de harmônicos) que ocorrem com intensidade muito reduzida.

Algumas entre as várias vibrações de estiramento e de deformação que podem existir em uma molécula, estão esquematizadas na Figura 3.1.



Vibrações de Estiramento



Vibrações de Deformação no Plano

Vibrações de deformação no plano

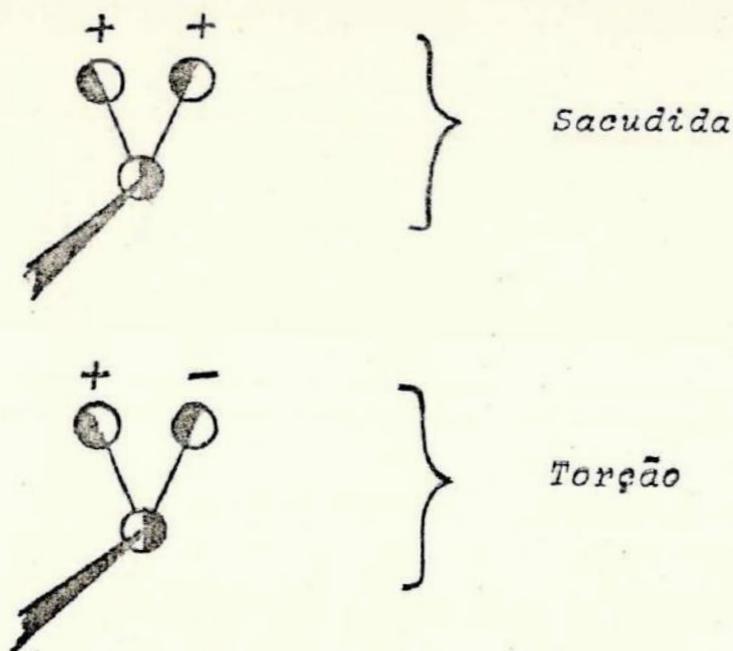


Figura 3.1. (+ e - significam vibrações perpendiculares ao plano do papel).

Vibrações de deformação normalmente requerem menos energia e ocorrem em maiores comprimentos de onda do que as vibrações de estiramento. Estas dependem das forças de ligação. A tripla ligação (absorção a 4,4 - 50 , 1900-1500 cm^{-1}) é mais forte que a dupla ligação (absorção a 5,3 - 6,7 , 1900 - 1500 cm^{-1}) a qual, por sua vez, é mais forte que a simples ligação. Um valor aproximado para a frequência de estiramento ν (em cm^{-1}) de uma ligação é relacionada à massa dos dois átomos (M_x e M_y , em gramas), à velocidade da Luz c , e à força de ligação (K , em dinas/cm).

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{M_x M_y / (M_x + M_y)}}$$

Ligações simples, duplas e triplas têm forças constantes que são aproximadamente 5, 10 e 15 $\times 10^5$ dinas/cm,

respectivamente.

O valor do coeficiente de extinção molar na espectroscopia infravermelha é proporcional ao quadrado da variação do momento dipolar da molécula, causada por alguma vibração determinada. Picos de absorção devido a vibrações de estiramento são geralmente os picos mais intensos do espectro infravermelho.

Utilizando-se a equação acima na forma

$$\nu = A \sqrt{\frac{\eta}{\mu}}$$
 onde A é uma constante que depende das unidades utilizadas, μ a massa reduzida e η o número de ligação, obtemos a tabela 3.1.

C—C	corps étudié : CH ³ —CH ³ ;	$\frac{1}{\mu} = 0,1333$;	ν calc. = 1049 ;	ν obs. = 990
C=C	— CH ² =CH ² ;	$\frac{1}{\mu} = 0,1429$;	ν calc. = 1620 ;	ν obs. = 1630
C=C	— CH=CH ;	$\frac{1}{\mu} = 0,1538$;	ν calc. = 1916 ;	ν obs. = 2159
C—N	— CH ³ —NH ² ;	$\frac{1}{\mu} = 0,1290$;	ν calc. = 1032 ;	ν obs. = 1035
C=N	—	$\frac{1}{\mu} = 0,1647$;	ν calc. = 1921 ;	ν obs. = 2172
C—O	— CH ³ —OH ;	$\frac{1}{\mu} = 0,1255$;	ν calc. = 1018 ;	ν obs. = 1034
C=O	— HCHO ;	$\frac{1}{\mu} = 0,1341$;	ν calc. = 1475 ;	ν obs. = 1720
C=O	— CO ;	$\frac{1}{\mu} = 0,146$;	ν calc. = 1866 ;	ν obs. = 2155
C—H	— CH ⁴ ;	$\frac{1}{\mu} = 1,066$;	ν calc. = 2967 ;	ν obs. = 2910
H—O	— CH ³ —OH ;	$\frac{1}{\mu} = 1,0624$;	ν calc. = 2959 ;	ν obs. = 3388
N—H	— amines ;	$\frac{1}{\mu} = 1,0714$;	ν calc. = 2976 ;	ν obs. = 3322

TAB 3.1

O espectro infravermelho não distingue o meio homogêneo do não homogêneo, ou seja, um meio onde haja apenas

um tipo de substância, de um outro onde haja impurezas. Contudo, o espectro do primeiro apresentará bandas de absorção bem agudas e bem resolvidas. O espectro de um meio heterogêneo cujas componentes encontram-se aproximadamente a mesma proporção apresenta bandas de absorção arredondada e mal resolvidas devido às absorções presentes. Também substâncias de alto peso molecular que contêm diversos grupos funcionais geralmente apresentam espectros mal resolvidos.

A região de $7 - 11 \mu$ contém muitas absorções causadas por vibrações de deformação, assim como absorções causadas por vibrações de estiramento $C - C$, $C - O$ e $C - N$. Como há muito mais vibração de deformação do que estiramento em uma molécula, esta região é muito mais rica em bandas de absorção.

Certo número de bandas de absorções características de grupos em função da estrutura são dados na figura 3.2

Se um espectro contém uma forte banda a $5,82 \mu$ o composto quase certamente contém um grupo carbonila. O espectro em si não fornece outras informações quanto à natureza do grupo; o composto pode ser um aldeído, uma cetona, um ácido, um ester ou uma amida. A fim de definir um grupo funcional, outros raios deveriam ser analisados com mais detalhes. Em laboratórios são utilizados até mesmo reações.

Muitas das bandas de absorção que os compostos orgânicos mostram na região do infravermelho não podem ser interpretadas com segurança.

A seguir temos uma tabela 3.3., onde são apre-

sentadas as bandas de absorção conhecidas de compostos orgânicos. Devido às diversas vibrações de deformação, as absorções facilmente interpretadas são limitadas na prática às provenientes de vibração de estiramento.

OBS.: O espectro de ressonância nuclear magnética é também muito importante pois contém uma imensa quantidade de informações estruturais a respeito da molécula (maior esclarecimento sobre a região do espectro eletromagnético que envolve tais espectros é dada por Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compound 1969 By Dyer, John R.).

Tabela

ABSORÇÕES NO INFRAVERMELHO CARACTERÍSTICAS DE GRUPOS FUN

Grupo	Intervalo μ	Intensidade	Intervalo cm^{-1}
A. Hidrocarboneto cromóforo			
1. Estiramento C-H			
a. Alcano	3.38-3.51	(m-F)	2962-2853
b. Alceno, mono-substituído (vinil)	3.29-3.32	(m)	3040-3010
Alceno, di-substituído, <i>cis</i>	3.23-3.25	(m)	3095-3075
Alceno, di-substituído, <i>trans</i>	3.29-3.32	(m)	3040-3010
Alceno, di-substituído, <i>gem</i>	3.23-3.25	(m)	3095-3075
Alceno tri-substituído	3.29-3.32	(m)	3040-3010
c. Alcino	~3.03	(F)	~3300
d. Aromático	~3.30	(V)	~3030
2. Deformação C-H			
a. Alcano, C-H	~7.46	(f)	~1340
Alcano, -CH ₂ -	6.74-6.92	(m)	1485-1445
Alcano, -CH ₃	6.80-7.00	(m)	1470-1430
Alcano, <i>gem</i> -dimetil	7.25-7.30	(F)	1350-1370
Alcano, <i>terciobutil</i>	7.22-7.25	(F)	1385-1380
	7.30-7.33	(F)	1370-1365
	7.17-7.22	(m)	1395-1385
	~7.33	(F)	~1365
b. Alceno, mono-substituído (vinil)	10.05-10.15	(F)	995-985
	10.93-11.05	(F)	915-905
Alceno, di-substituído, <i>cis</i>	7.04-7.09	(F)	1420-1410
Alceno, di-substituído, <i>trans</i>	~14.5	(F)	~690
Alceno, di-substituído, <i>gem</i>	10.31-10.42	(F)	970-960
Alceno, tri-substituído	7.64-7.72	(m)	1310-1295
	11.17-11.30	(F)	895-885
	7.04-7.09	(F)	1420-1410
	11.90-12.66	(F)	840-790
c. Alcino	~15.9	(F)	~630
d. Aromático, substituído: **			
cinco átomos adjacentes de hidrogênio	~13.3	(V,F)	~750
quatro átomos adjacentes de hidrogênio	~14.3	(V,F)	~700
três átomos adjacentes de hidrogênio	~13.3	(V,F)	~750
dois átomos adjacentes de hidrogênio	~12.8	(V,m)	~780
um átomo de hidrogênio	~12.0	(V,m)	~830
	~11.3	(v,f)	~880
3. Estiramento C-C de ligações múltiplas			
a. Alceno, não conjugados	5.95-6.17	(F)	1680-1620
Alceno, mono-substituído (vinil)	~6.08	(m)	~1645
Alceno, di-substituído, <i>cis</i>	~6.03	(m)	~1658
Alceno, di-substituído, <i>trans</i>	~5.97	(m)	~1675
Alceno, di-substituído, <i>gem</i>	~6.05	(m)	~1653

* Abreviações: F = forte; m = médio, f = fraco, v = variável, r = redondo, a = agudo, ~ = aproximadamente.

(**) Benzenos substituídos mostram também bandas fracas na região 5,0-6,0 μ (2000-1670 cm^{-1}), característica dos tipos de substituição.

23 ESPETROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Tabela . . . (cont.)

ABSORÇÕES NO INFRAVERMELHO CARACTERÍSTICAS DE GRUPOS FUNCIONAIS*

Grupo	Intervalo μ	Inten- sidade	Intervalo cm^{-1}
γ -lactonas	5.62-5.68	(F)	1780-1760
β -lactonas	~5.5	(F)	~1820
c. Insaturados:			
tipo éster vinílico	5.56-5.65	(F)	1800-1770
α, β -insaturados e arila	5.78-5.82	(F)	1730-1717
δ -lactonas α, β -insaturadas	5.78-5.82	(F)	1730-1717
γ -lactonas α, β -insaturadas	5.68-5.75	(F)	1760-1740
γ -lactonas β - γ -insaturadas	~5.56	(F)	~1800
d. α -Cetoésteres	5.70-5.75	(F)	1755-1740
e. β -Cetoésteres (enólico)	~6.06	(F)	~1650
f. Carbonatos	5.62-5.75	(F)	1780-1740
4. Ácidos Carboxílicos			
a. Vibrações de estiramento de carbonila:			
alifáticos saturados	5.80-5.88	(F)	1725-1700
alifáticos α, β -insaturados	5.83-5.92	(F)	1715-1690
arila	5.88-5.95	(F)	1700-1680
b. Estiramento da hidroxila (ligada)			
diversas bandas	3.70-4.00	(F)	2700-2500
c. Estiramento do ânion carboxilato	6.21-6.45	(F)	1610-1550
	e 7.15-7.69	(F)	1400-1300
5. Vibrações de estiramento de anidridos			
a. Saturados, acíclico	5.41-5.56	(F)	1850-1800
	e 5.59-5.75	(F)	1790-1740
b. α, β -Insaturados e arila, cíclicos	5.47-5.62	(F)	1830-1780
	e 5.65-5.81	(F)	1770-1720
c. Saturados, anel de 5 membros	5.35-5.49	(F)	1870-1820
	e 5.56-5.71	(F)	1800-1750
d. α, β -Insaturados, anel de 5 membros	5.41-5.56	(F)	1850-1800
	e 5.47-5.62	(F)	1830-1780
6. Vibrações de estiramento de haletos de acila			
a. Fluoretos de acila	~5.41	(F)	~1850
b. Cloretos de acila	~5.57	(F)	~1795
c. Brometos de acila	~5.53	(F)	~1810
d. α, β -Insaturados e arila	5.61-5.72	(F)	1780-1750
	e 5.72-5.82	(m)	1750-1720
e. $\text{C}=\text{O}_2$	5.19	(F)	1928
f. $\text{C}=\text{O}$	5.47	(F)	1828
g. $\text{C}=\text{O}_2$	5.47	(F)	1828
7. Amidas			
a. Vibrações de estiramento da carbonila			
Primárias, sólidas e soluções concentradas	~6.06	(F)	~1650
Primárias, soluções diluídas	~5.92	(F)	~1690
Secundárias, sólidas e soluções concentradas	5.95-6.14	(F)	1680-1630

(*) Abreviações: F = forte; m = médio; f = fraco; v = variável; r = redondo; a = agudo; ~ = aproximadamente.

ESPECTROSCÓPIA NO INFRAVERMELHO

Tabela (cont.)

ABSORÇÕES NO INFRAVERMELHO CARACTERÍSTICAS DE GRUPOS FUNCIONAIS*

Grupo	Intervalo μ	Inten- sidade	Intervalo cm^{-1}
Hidrogênio ligado intramolecularmente (não varia com a diluição)			
compostos associados simplesmente	2.80-2.90	(v,a)	3570-3450
compostos quelatos	3.1-4.0	(f,r)	3200-2500
Vibrações de deformação O-H e de estiramento C-O			
Alcoois primários	~9.5	(F)	~1050
Alcoois secundários	e 7.4-7.9 ~9.1	(F) (F)	1350-1260 ~1100
Alcoois terciários	e 7.4-7.9 ~8.7	(F) (F)	1350-1260 ~1150
Fenóis	e 7.1-7.6 ~8.3	(F) (F)	1410-1310 ~1200
e 7.1-7.6	(F)	1410-1310	
2. Aminas			
a. Vibrações de estiramento N-H			
Primárias, livres, duas bandas	~2.86 ~2.94	(m) (m)	~3500 ~3400
Secundárias, livres; uma banda	2.86-3.02	(m)	3500-3310
Iminas (= N-H); uma banda	2.94-3.03	(m)	3400-3300
Sais de aminas	3.2-3.3	(m)	3130-3030
b. Vibrações de deformação N-H			
Primárias	6.06-6.29	(F-m)	1650-1590
Secundárias	6.06-6.45	(f)	1650-1550
Sais de aminas	6.25-6.35	(F)	1600-1575
c. Vibrações C-N	e ~6.67	(F)	~1500
Aromáticas, primárias	7.46-8.00	(F)	1340-1250
Aromáticas, secundárias	7.41-7.81	(F)	1350-1280
Aromáticas, terciárias	7.36-7.64	(F)	1360-1310
Alifáticas	8.2-9.8	(f)	1220-1020
e ~7.1	(f)	~1410	
3. Compostos insaturados de Nitrogênio			
a. Vibrações de estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$			
Alquilnitrilas	4.42-4.46	(m)	2260-2240
Alquilnitrilas α,β -insaturadas	4.47-4.51	(m)	2235-2215
Arlnitrilas	4.46-4.50	(m)	2240-2220
Isocianatos	4.40-4.46	(m)	2275-2240
Isocianetos	4.50-4.83	(m)	2220-2070
b. Vibrações de estiramento $\text{C}=\text{N}$ (iminas, oximas)			
Alquil compostos	5.92-6.10	(v)	1690-1640
Compostos α,β -insaturados	6.02-6.14	(v)	1660-1630
c. Vibrações de estiramento $-\text{N}=\text{N}-$ ação compostos	6.14-6.35	(v)	1620-1575

(*) Abreviações: F = forte; m = médio; f = fraco; v = variável; r = redondo;
a = agudo; ~ = aproximadamente.

Absorções de Grupos Funcionais Comuns

Tabela (cont.)

ABSORÇÕES NO INFRAVERMELHO CARACTERÍSTICAS DE GRUPOS FUNCIONAIS*

Grupo	Intervalo μ	Inten- sidade	Intervalo cm^{-1}
Alceno, tri-substituído	~5.99	(m)	~1669
Alceno, tetra-substituído	~5.99	(f)	~1669
Dieno	~6.06	(f)	~1650
	e ~6.25	(f)	~1600
b. Alceno, mono-substituído	4.67-4.76	(m)	2140-2100
Alceno, di-substituído	4.42-4.57	(v, f)	2260-2190
c. Aleno	~5.1	(m)	~1960
	e ~9.4	(m)	~1060
d. Aromático	~6.25	(v)	~1600
	~6.33	(v)	~1580
	~6.67	(m)	~1500
	e ~6.90	(m)	~1450
B. Cromóforo carbonila			
1. Vibrações de estiramento das cetonas			
a. Saturadas, acíclicas	5.80-5.87	(F)	1725-1705
b. Saturadas, cíclicas			
anel de 6 membros (e maiores)	5.80-5.87	(F)	1725-1705
anel de 5 membros	5.71-5.75	(F)	1750-1740
anel de 4 membros	~5.63	(F)	~1775
c. α, β -insaturadas, acíclicas	5.94-6.01	(F)	1685-1665
d. α, β -insaturadas, cíclicas:			
anel de 6 membros (e maiores)	5.94-6.01	(F)	1685-1665
anel de 5 membros	5.80-5.85	(F)	1725-1708
e. $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -insaturadas, acíclicas	5.99-6.01	(F)	1670-1663
f. Aril	5.88-5.95	(F)	1700-1680
g. Diaril	5.99-6.02	(F)	1670-1660
h. α -Dicetonas	5.78-5.85	(F)	1730-1710
i. β -Dicetonas (enólicas)	6.10-6.30	(F)	1640-1540
j. 1,4-Quinonas	5.92-6.02	(F)	1690-1660
l. Cetonas	~4.65	(F)	~2150
2. Aldeídos			
a. Vibrações de estiramento da carbonila			
Saturados, alifáticos	5.75-5.81	(F)	1740-1720
α, β -insaturados, alifáticos	5.87-5.95	(F)	1705-1680
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -insaturados, alifáticos	5.95-6.02	(F)	1680-1660
Arila	5.83-5.90	(F)	1715-1695
b. Vibrações de estiramento C-H, duas bandas	3.45-3.55	(f)	2900-2820
	e 3.60-3.70	(f)	2775-2700
3. Vibrações de Estiramento de Ésteres			
a. Saturados, acíclicos	5.71-5.76	(F)	1750-1735
b. Saturados, cíclicos			
β -lactonas (e anéis maiores)	5.71-5.76	(F)	1750-1735

(*) Abreviações: F = forte; m = médio; f = fraco; v = variável; r = redondo; a = agudo; ~ = aproximadamente.

.Absorções de Grupos Funcionais Comuns

Tabela (cont.)

ABSORÇÕES NO INFRAVERMELHO CARACTERÍSTICAS DE GRUPOS FUNCIONAIS*

Grupo	Intervalo μ	Inten- sidade	Intervalo cm^{-1}
d. Vibrações de estiramento -N=C=N- diimidas	4.64-4.70	(F)	2155-2130
e. Vibrações de estiramento -N ₂ , azidas	4.63-4.72	(F)	2160-2120
f. C-NO ₂ -Nitrocompostos aromáticos	e 7.46-8.48	(f)	1340-1180
alifáticos	6.37-6.67	(F)	1570-1500
e 7.30-7.70	(F)	1370-1300	
e 6.37-6.45	(F)	1570-1550	
e 7.25-7.30	(F)	1380-1370	
g. O-NO ₂ , Nitratos	6.06-6.25	(F)	1650-1600
e 7.70-8.00	(F)	1300-1250	
h. C-NO, nitroso compostos	6.25-6.67	(F)	1600-1500
i. O-NO, nitritos	5.95-6.06	(F)	1680-1650
e 6.15-6.21	(F)	1625-1610	
4. Compostos halogenados, vibrações de estiramento C-X			
a. C-F	7.1-10.0	(F)	1400-1000
b. C-Cl	12.5-16.6	(F)	800-600
c. C-Br	16.6-20.0	(F)	600-500
d. C-I	~20	(F)	~500
5. Compostos de enxôfre			
a. Vibrações de estiramento S-H	3.85-9.2	(f)	2600-2550
b. Vibrações de estiramento C=S	8.33-9.52	(F)	1200-1050
c. Vibrações de estiramento S=O			
sulfóxidos	9.35-9.71	(F)	1070-1030
sulfonas	8.62-8.77	(F)	1160-1140
e 7.41-7.69	(F)	1350-1300	
sulfitos	8.13-8.70	(F)	1230-1150
e 7.00-7.41	(F)	1430-1350	
cloretos de sulfonila	8.44-8.59	(F)	1185-1165
e 7.30-7.46	(F)	1370-1340	
sulfonamidas	8.45-8.77	(F)	1180-1140
e 7.41-7.69	(F)	1350-1300	
ácidos sulfônicos	8.27-8.70	(F)	1210-1150
e 9.43-9.71	(F)	1060-1030	
~15.4		~650	

(*) Abreviações: P = forte; m = médio; f = fraco; v = variável; r = redondo;
g = agudo; ~ = aproximadamente.

Absorções de Grupos Funcionais Comuns

Tabela (cont.)

ABSORÇÕES NO INFRAVERMELHO CARACTERÍSTICAS DE GRUPOS FUNCIONAIS*

Grupo	Intervalo μ	Inten- sidade	Intervalo cm^{-1}
Secundárias, soluções diluídas	5.88-5.99	(F)	1700-1670
Terciárias, sólidas e solução	5.99-6.14	(F)	1670-1630
Cíclicas δ -lactamas, soluções diluídas	~5.95	(F)	~1680
Cíclicas γ -lactamas, soluções diluídas	~5.88	(F)	~1700
Cíclicas, γ -lactamas, ligadas a outro anel, soluções diluídas	5.71-5.88	(F)	1750-1700
Cíclicas, β -lactamas, soluções diluídas	5.68-5.78	(F)	1760-1730
Cíclicas, β -lactamas, ligadas a outro anel, soluções diluídas	5.62-5.65	(F)	1780-1770
Uréias, acíclicas	~6.02	(F)	~1660
Uréias, cíclicas, anel de seis membros	~6.10	(F)	~1640
Uréias, cíclicas, anel de cinco membros	~5.81	(F)	~1720
Uretanas	5.75-5.92	(F)	1740-1690
Ímidas, acíclicas	~5.85	(F)	~1710
	e ~5.88	(F)	~1700
Ímidas, cíclicas, anel de 6 membros	~5.85	(F)	~1710
	e ~5.88	(F)	~1700
Ímidas, cíclicas, α,β -insaturadas, anel de 6 membros	~5.78	(F)	~1730
	e ~5.99	(F)	~1670
Ímidas, cíclicas, anéis de 5 membros	~5.65	(F)	~1770
	e ~5.88	(F)	~1700
Ímidas, cíclicas, α,β -insaturadas, anel de 5 membros	~5.59	(F)	~1790
	e ~5.85	(F)	~1710
b. Vibrações de estiramento N-H			
Primárias, livres, duas bandas	~2.86	(m)	~3500
	e ~2.94	(m)	~3400
Primárias, ligadas, duas bandas	~2.99	(m)	~3350
	e ~3.15	(m)	~3180
Secundárias, livres, uma banda	~2.92	(m)	~3430
Secundárias, ligadas, uma banda	3.0-3.2	(m)	3320-3140
c. Vibrações de deformação N-H			
Amidas primárias, soluções diluídas	6.17-6.29	(F)	1620-1590
Amidas secundárias, soluções diluídas	6.45-6.62	(F)	1550-1510
C Grupos atômicos diversos			
1. Alcoóis e Fenóis			
a. O-H Vibrações de estiramento			
O-H livre	2.74-2.79	(v,a)	3650-3590
Hidrogênio ligado intermolecularmente (varia com a diluição)			
Compostos associados simplesmente	2.82-2.90	(v,a)	3550-3450
Associação polimérica	2.94-3.13	(F,r)	3400-3200

(*) Abreviações: F = forte; m = médio; f = fraco; v = variável; r = redondo; a = agudo; ~ = aproximadamente.

APÊNDICE II

POLÍMEROS

II.1. Um polímero é uma grande molécula constituída pela repetição de pequenas moléculas. Esta repetição se processa ora de forma linear ora em forma de braços. A unidade de polímero que se repete é normalmente vista como um Monômero. Por exemplo: O cloreto de polivinila possui como unidade repetida



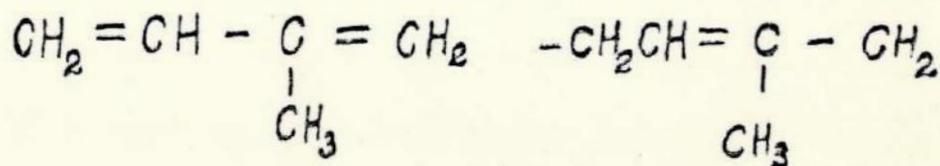
Vejamos alguns polímeros lineares, seus monômeros e respectivas unidades repetidas.

Polímero

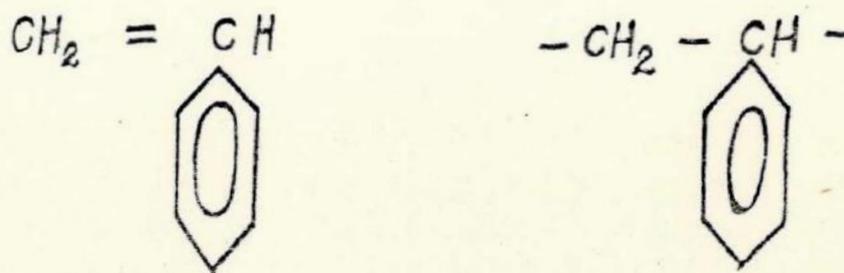
Monômero

Unid. repetida

Polisopreno



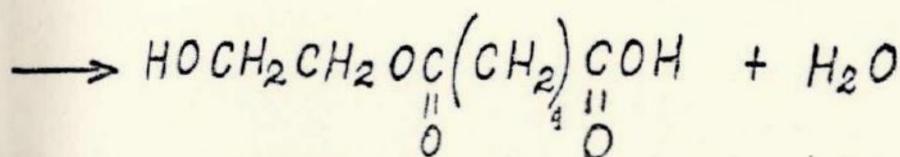
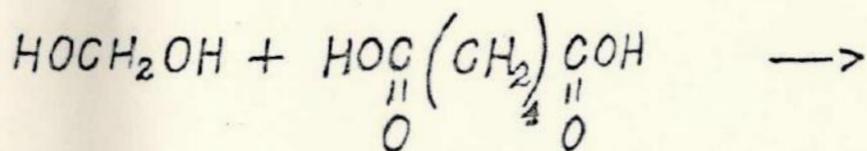
Poliestileno



O comprimento de um polímero é especificado pelo número de unidades repetidas na cadeia, o que vem a ser denominado grau de polimerização (D.P.).

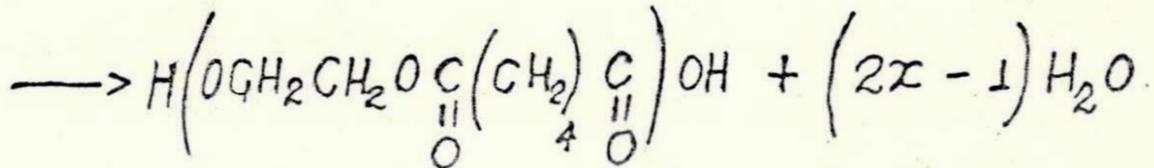
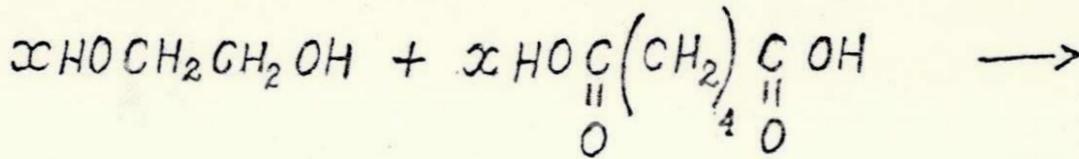
As ligações químicas primárias ao longo da cadeia de polímeros são inteiramente satisfeitas e as únicas forças entre as moléculas são forças de atração de ligação secundária, as quais são relativamente fracas em relação às forças de ligação primária. O alto peso molecular do polímero permite que essas forças sejam suficientes para dar origem a um polímero dimensionalmente estável, além de outras propriedades mecânicas (35).

O processo de polimerização é normalmente dividido em 2 grupos (35). O primeiro é conhecido como polimerização por condensação, ou mais rigorosamente "Step-Reaction polymerization". Este processo é inteiramente análogo à condensação em compostos de baixo peso molecular. Neste processo a formação do polímero tem lugar entre duas moléculas polifuncionais* para produzir eliminação de uma pequena molécula tal como água. Por exemplo, o primeiro passo para a formação de poliéster adipato de polietileno, é a reação:

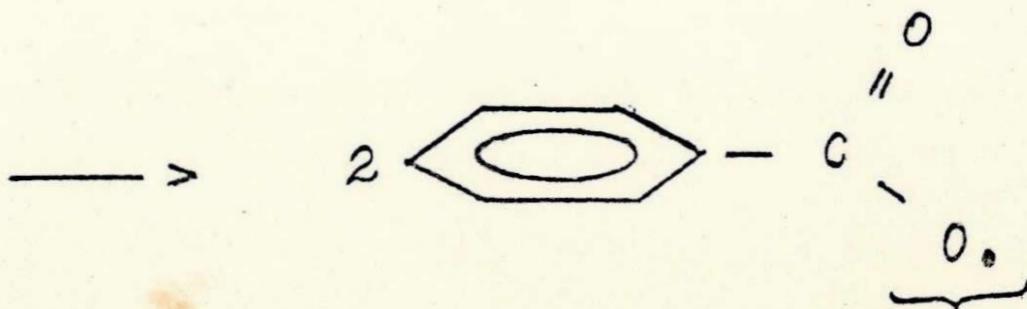
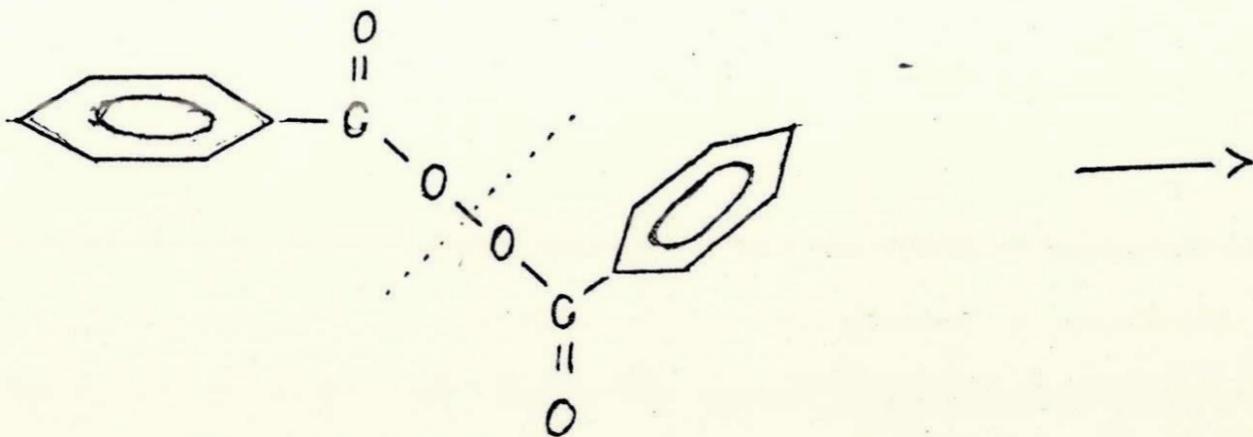


(*) substância que encerra em sua cadeia atômica grupos de átomos característicos de mais de uma função orgânica.

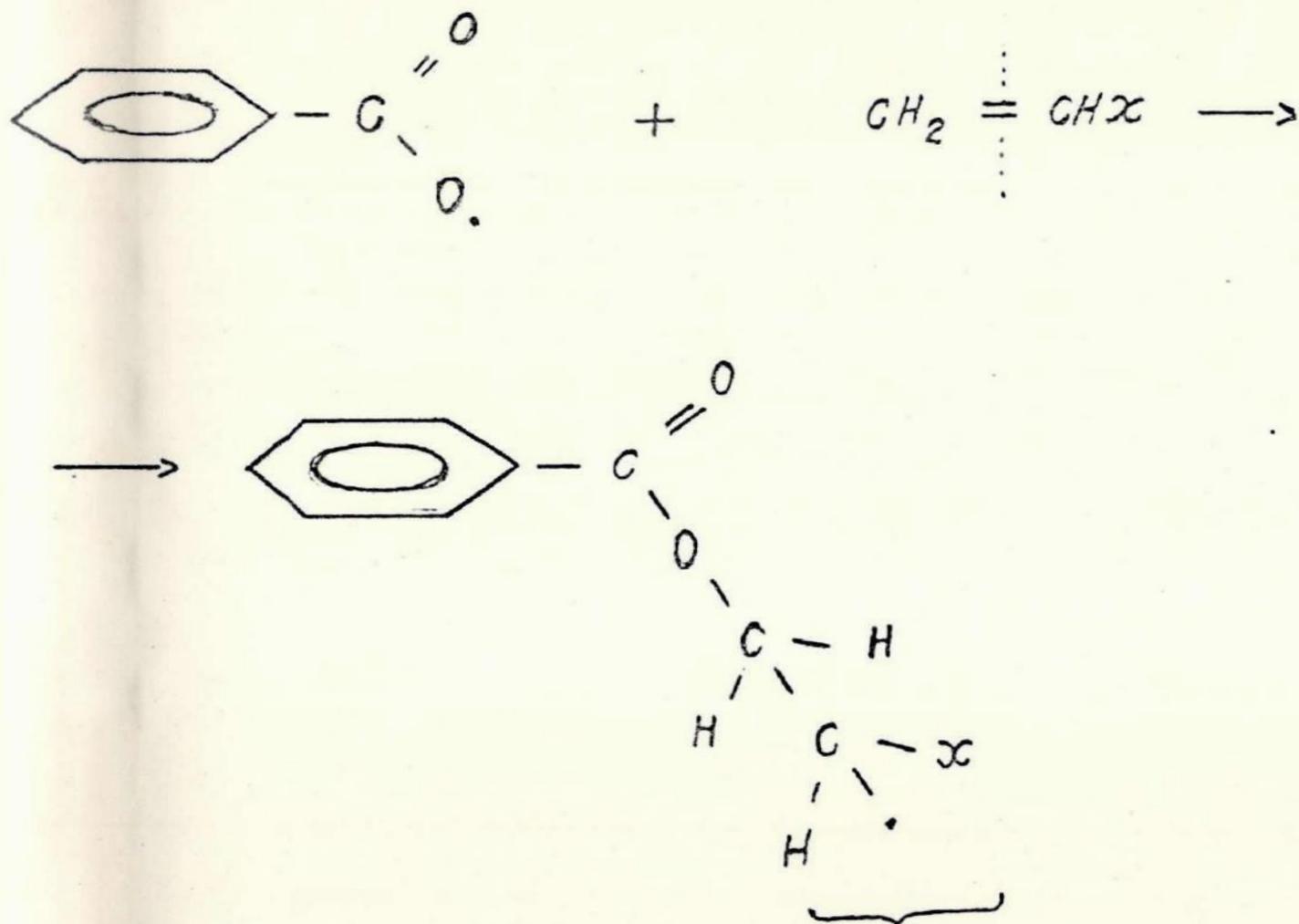
A reação continua até que todo o reagente é usado



O segundo processo é denominado polimerização por adição ou reação-cadeia de polimerização. Este processo envolve reações nas quais a cadeia de uma substância é modificada (aumentada) por um íon ou substância reativa com elétrons não emparelhados chamada Radical Livre. Um Radical Livre é usualmente formado pela decomposição de um material relativamente instável, denominado iniciador. Se não vejamos:

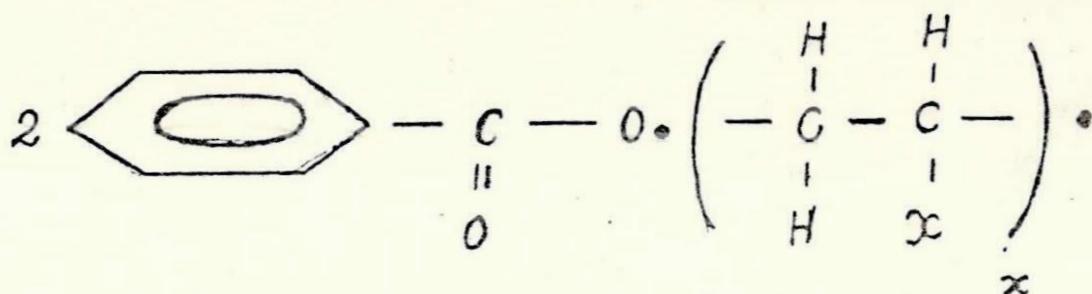


O Radical Livre é capaz de reagir abrindo a ligação de alguma parte de uma cadeia atômica e somar-se a ela, e ainda permanecer reativo devido a um novo elétron desemparelhado na nova substância. Vejamos:



Decorrido certo tempo muitos monômeros terão se adicionado à cadeia. Finalmente atinge-se um estágio em que radicais livres reagem para aniquilar a atividade de crescimento e formar uma cadeia ou mais de polímeros moleculares.

Após ocorrer a reação acima poderemos escrever como se segue



Com algumas exceções, polímeros gerados por reação de cadeia contêm geralmente apenas carbono na cadeia principal (polímeros de cadeia homogênea), enquanto que polímeros gerados em reação de condensação (step-reaction) podem ter outros átomos, originários do grupo funcional do monômero como parte da Cadeia Principal (polímeros de cadeia heterogênea).

II.2. PESO MOLECULAR E SUA DISTRIBUIÇÃO.

Em ambas as cadeias e modos segundo os quais ocorrem polimerização, o comprimento da mesma é determinado por eventos puramente aleatórios em reações por condensação, o comprimento da cadeia é determinado pela avaliabilidade local do grupo reativo no final da cadeia crescida. Em polimerização por radical, o comprimento da cadeia é determinado pelo tempo o qual a cadeia crescida leva para reagir quando em presença de outros radicais livres.

Em ambos os casos, o produto dos polímeros contém moléculas tendo vários comprimentos de cadeia. Para alguns tipos de polimerização, a distribuição resultante de pe

as moleculares pode ser calculada estatisticamente.

II.3. POLÍMEROS RAMIFICADOS E REDE DE POLÍMEROS.

Em contraposição à moléculas de cadeia linear, alguns polímeros possuem cadeia ramificada, geralmente como resultado de reações laterais durante a polimerização. Fig(2-1a).

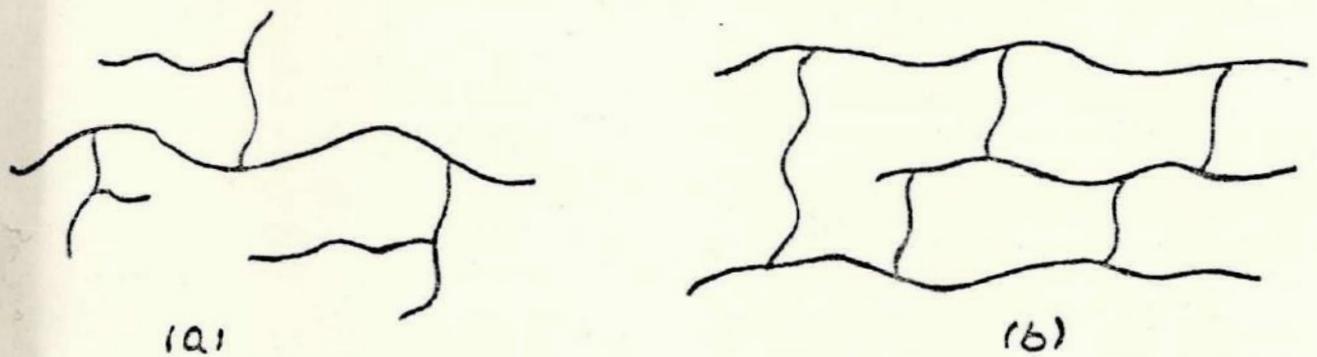
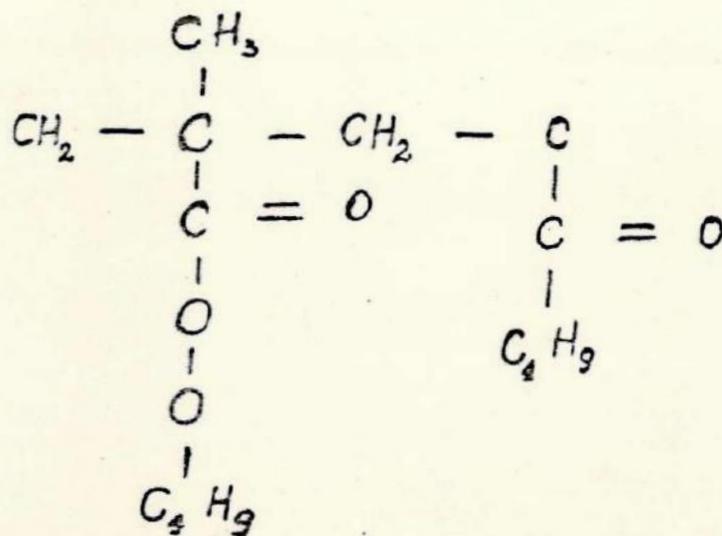


Figura 2.1

O Poli(butil metacrilate) é classificado como um polímero linear.



Há ainda outros casos em que são formadas estruturas em rede. Isto é exemplificado com casos em que temos mo números com dois grupos reativos em polimerização por condensação (Fig. 2-1)(b)

II.4. A TEXTURA DOS POLÍMEROS.

O arrançamento geométrico dos átomos na cadeia de um polímero, pode ser dividido convencionalmente em duas categorias:

a. — arranjos fixados pelas ligações químicas na molécula, tais como isômeros cis e trans.

b. — arranjos resultantes da rotação sobre ligações simples.

Em soluções diluídas, onde a cadeia de polímeros é contornada por pequenas moléculas, as moléculas do polímero estão em contínuo movimento por causa de sua energia térmica, admitindo algumas conformações diferentes.

O principal fator que determina se um polímero pode cristalizar-se é a ocorrência de unidades na cadeia, com configuração geometricamente regular.

As propriedades de um polímero amorfo (não cristalino) é determinada pelo grau de restrição dos movimentos moleculares em suas cadeias.

OBS.: A força de ligação primária predominante em polímeros é a ligação covalente. Na tabela (II-1) são apresentados os comprimentos das ligações típicas primária e respectivas energias. A construção de tabelas desta natureza é baseada na posição do átomo na molécula e na energia de formação ou dissociação molecular.

TABELA II.1

LIGAÇÃO	COMPRIMENTO (Å)	ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO $\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$
C - C	1,54	83
C = C	1,34	146
C - H	1,10	99
C - N	1,47	73
C ≡ N	1,15	213
C - O	1,46	86
C = O	1,21	179
C - F	1,32 — 1,39	103 — 123
C - Cl	1,77	81
N - H	1,01	93
O - H	0,96	111
O - O	1,32	35

As forças de ligação secundárias resultam de interações entre as moléculas mesmo que todas as ligações primárias das moléculas sejam realizadas. Essas ligações secundárias são geralmente conhecidas como Valência Secundária, forças intramoleculares, ou mais corretamente, forças de Van der Waals. Maiores detalhes podem ser obtidos consultando-se a referência (46)

APÊNDICE III

III.7. ORBITAIS MOLECULARES

Não há moléculas mais simples do que dois prótons ligados por um elétron. Esta molécula (ou íon-molécula) H_2^+ , em laboratório, é obtida fazendo-se passar uma descarga elétrica de alta voltagem através do hidrogênio gasoso. Por ser um íon, é extremamente reativa, mas as suas propriedades espectrais fornecem a sua energia de ligação, a energia necessária para separar os átomos e o seu comprimento de ligação de equilíbrio. A molécula H_2^+ é estável.

É interessante considerar as forças que existem no íon-molécula de hidrogênio. Evidentemente, a posição de um elétron não pode ser especificada com maior certeza em molécula do que em um átomo. Tudo o que a mecânica quântica nos dá é uma representação probalística. Em um instante qualquer, o elétron poderia estar em uma posição como a indicada na Figura 3.1a; em outro instante, ele estaria em uma nova posição, tal-

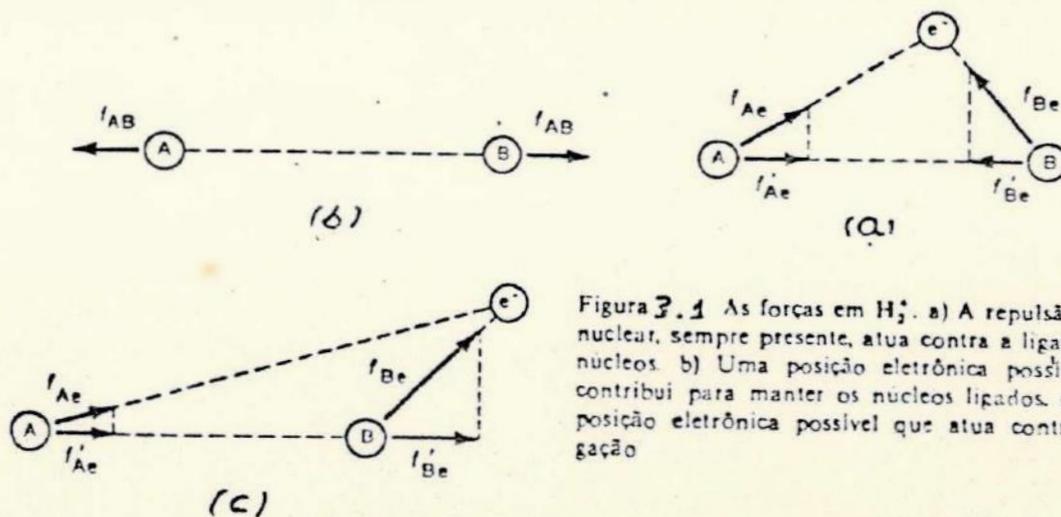


Figura 3.1 As forças em H_2^+ : a) A repulsão internuclear, sempre presente, atua contra a ligação dos núcleos. b) Uma posição eletrônica possível que contribui para manter os núcleos ligados. c) Uma posição eletrônica possível que atua contra a ligação

vêz a representada na figura 3.1.c. Essas configurações contribuem para as forças médias que agem sobre os núcleos.

A figura 3.1.b. indica, primeiro, a força inter nuclear f_{AB} . Ela é dirigida ao longo do eixo AB e tende a afastar os núcleos um do outro. Esta força deve ser compensada de algum modo pelas forças elétron-núcleo para que possa haver uma molécula estável em que as forças médias resultantes sejam nulas.

Consideremos a configuração (a). O elétron é atraído por ambos os núcleos, com forças f_{Ae} e f_{Be} que se tornam maiores a medida que a distância diminui. Cada uma dessas forças tem um componente dirigido ao longo do eixo AB, f'_{Ae} e f'_{Be} . A força f'_{Ae} puxa A na direção de B e a força f'_{Be} puxa B na direção de A. Isto é o que necessitamos para contrabalançar a repulsão entre os núcleos; a configuração (a) contribui para a ligação da molécula.

A configuração (c) não leva a uma estabilidade. Quando o elétron está nesta posição na periferia da molécula, ela exerce forças atrativas que puxam ambos os núcleos em um sentido. Evidentemente, o núcleo B é puxado com mais força que o A. As forças ao longo do eixo AB, f'_{Ae} e f'_{Be} , dão uma resultante que tende a afastar B de A. Daí podemos concluir que esta configuração atua contra a ligação.

Um cálculo direto indica, para cada posição possível do elétron, se esta posição faz com que o elétron puxe os núcleos para perto ou para longe um do outro. A figura 3.2 mostra o resultado para H_2^+ .

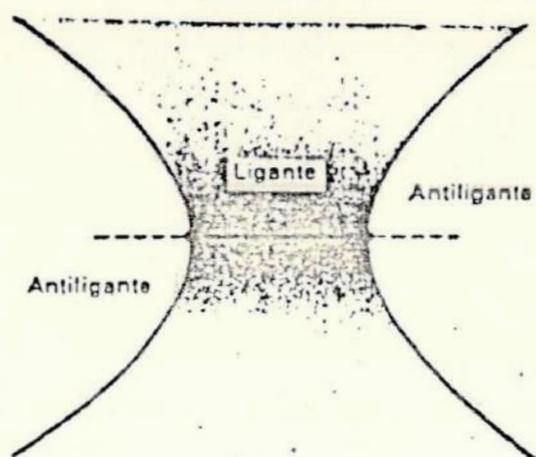


Figura 3.2 Regiões ligante e antiligante em qualquer molécula diatômica homonuclear

Em qualquer lugar na região sombreada, as forças ligam os núcleos - esta é chamada região ligante. Fora da região sombreada, a força resultante afasta os núcleos. Como isto atua contra a ligação, esta região é denominada região 'antiligante'.

Com efeito, consideremos a hipótese de se empurrar os núcleos para bem junto um do outro. Este processo requer uma energia enorme por causa da repulsão entre os prótons porém permite que sejam tiradas conclusões importantes, daí 'valer a pena examiná-lo. Quando os dois prótons estão muito próximos um do outro, o elétron "vê" uma carga nuclear como a do hélio, de modo que os níveis de energia devem se assemelhar aos de um íon de hélio, He^+ ; isto é conveniente. Ignorando a repulsão crescente próton-próton, os níveis de energia 'devem variar suavemente desde a situação de níveis energéticos de dois átomos de hidrogênio separados, até a dos níveis energéticos de um átomo He^+ . Ambos os extremos são átomos mo noeletrônicos, de maneira que os seus níveis de energia são conhecidos exatamente conforme indica a figura 3.3.

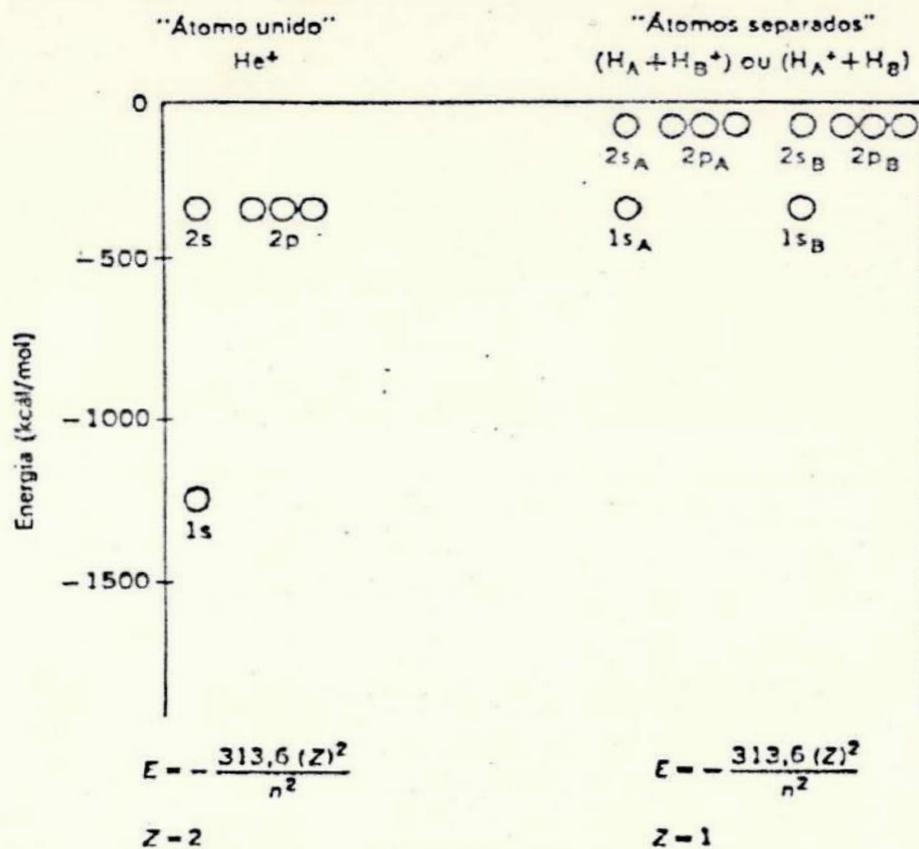


Figura 8.3 O início do diagrama de correlação para H_2^+

- A direita, temos os níveis de energia dos átomos separados. Consideraremos apenas os níveis energéticos mais baixos, $1s_A$ e $1s_B$. Esses dois orbitais correspondem às duas configurações eletrônicas possíveis quando os átomos estão separados por uma distância infinita. O elétron, pode estar, quer próximo ao próton A, no orbital $1s_A$ com energia $-313,6 \text{ Kcal/mol}$, quer próximo ao próton B, no orbital $1s_B$, novamente com energia $-313,6 \text{ Kcal/mol}$.

Conforme estes dois prótons se aproximam um do outro, o elétron único tende a ocupar outras configurações de orbital. Se examinássemos muitos pares de prótons, em alguns encontraríamos o elétron em $1s_A$, mas, em igual número de outros os encontraríamos em $1s_B$. Em qualquer dos pares contudo, conforme os prótons se aproximam um do outro, notaríamos que

o elétron se move de maneira a levar em conta a presença de ambos os núcleos. Agora, em vez de ocupar um dos orbitais atômicos, $1S_A$ ou $1S_B$, o elétron ocupa um Orbital Molecular que se origina igualmente de $1S_A$ e de $1S_B$. Depois, à medida que os prótons se aproximam muito um do outro, este orbital molecular deve evoluir novamente até se transformar em um orbital atômico pertencente ao íon de hélio.

Para concluir de que maneira os orbitais de origem se refletem no orbital molecular resultante devemos "pensar em termos de onda". Ondas são caracterizadas pelas propriedades nodais e estas características nodais fornecem uma orientação para o modo pelo qual os orbitais atômicos separados $1S_A$ e $1S_B$, se relacionam, através de orbitais moleculares com determinados orbitais atômicos do "átomo unido" H_e^+ . Sejam por exemplo, as propriedades nodais do orbital de menor energia do H_e^+ , $1S$. Ele não tem outras superfícies nodais além daquela inevitável no infinito. (6)

A medida que os prótons se separam, primeiro apenas um pouco, depois cada vez mais, esta característica nodal é mantida. Em separações intermediárias, devemos pensar em um orbital molecular que não tenha superfícies nodais, salvo aquela no infinito. A parte superior da figura 3.4. ilustra esta evolução, como ela deve ocorrer. A figura 3.4.a mostra a representação em termos de probabilidade a figura 3.4.b mostra a magnitude $\psi(r)$ ao longo da linha que une os núcleos. A última representação corresponde, em termo de orbital molecular, as representações dos ψ atômicos. Vemos que não há superfície nodal entre os dois prótons para nenhum valor da

distância de separação entre eles. Conforme essa distância se aproxima de infinito, a função de onda Ψ começa a se assemelhar a duas funções $1S$ de mesma fase.

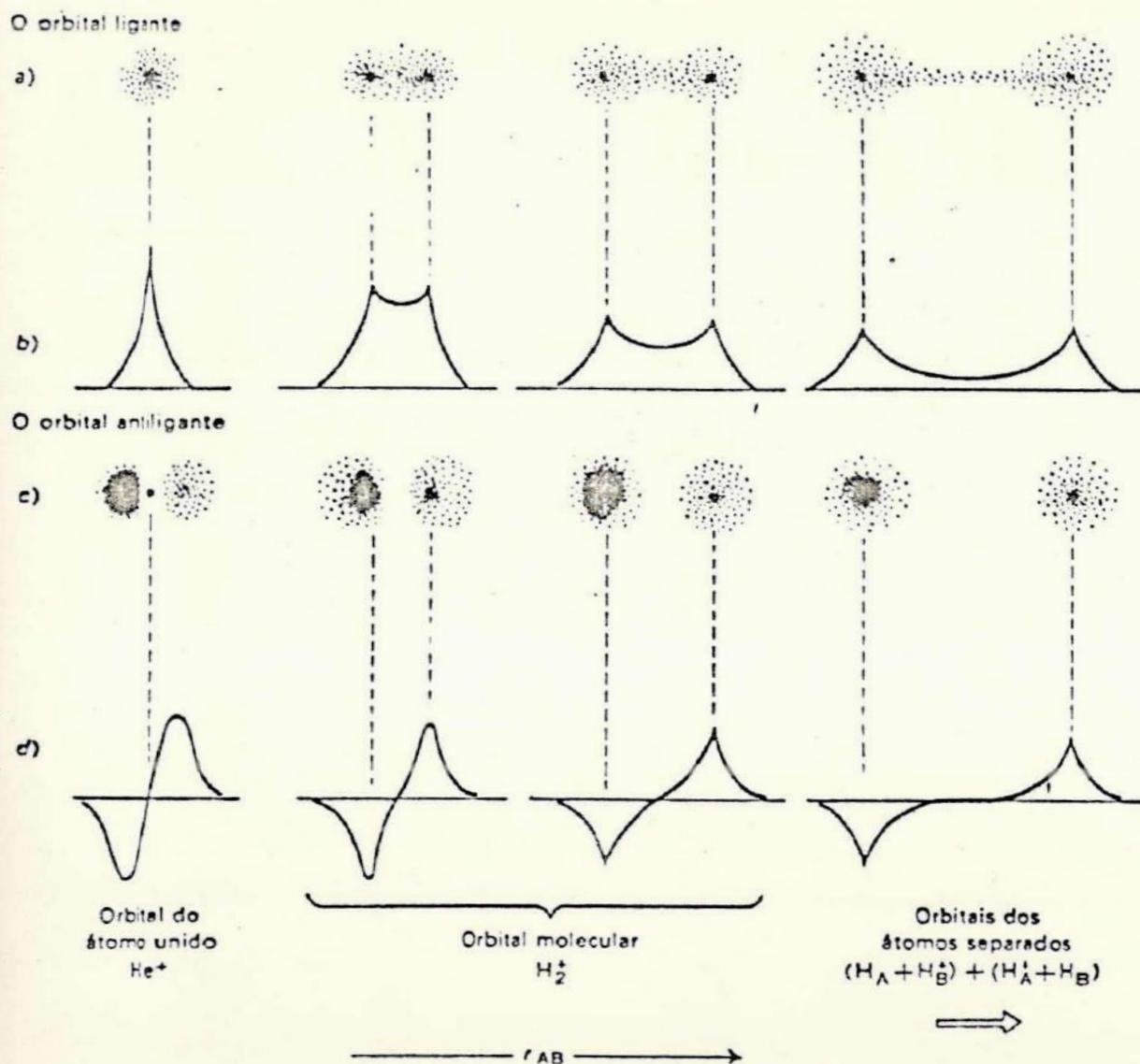


Figura 13.4 A evolução dos orbitais a medida que He^+ é separado em dois prótons mais um elétron: a e c são diagramas de probabilidade; b e d mostram magnitudes e fases (Fase nos diagramas de probabilidade é indicada por sombreamento)

Agora notamos que o orbital $1S$ do He^+ evoluiu, através de um orbital molecular, em uma combinação em fase de dois orbitais atômicos separados. Invertendo a direção de nosso raciocínio, os orbitais de dois prótons, $1S_A$ e $1S_B$, estão aparentados com o orbital único do He^+ , $1S$. É intuitivamente razoável perguntar como dois orbitais se tornariam repentina-

mente um só. Ainda mais razoável, contudo, é esperar que dois orbitais atômicos separados originem dois orbitais moleculares e se relacionem com dois orbitais do átomo unido. Isto se revelou um princípio geral da mecânica quântica — conforme os átomos se aproximam um do outro os orbitais não desaparecem, nem aparecem, repentinamente.

Assim a nossa combinação em fase de $1S_A$ e $1S_B$ é apenas um dos orbitais moleculares que se originam de $1S_A, 1S_B$. Tal relação de fase nos fornece um indício quanto à natureza do segundo orbital. Se um orbital molecular for igual à combinação em fase de $1S_A$ e $1S_B$, talvez o outro seja igual a combinação fora de fase. Esta possibilidade é representada nas figuras 3.4.c e 3.4.d. A oposição de fase implica em uma superfície nodal a meia distância entre os dois prótons. Se esta característica nodal persistir quando os prótons se aproximam um do outro, resulta que o átomo unido terá um plano nodal passando pelo núcleo. Evidentemente, há sempre uma mudança de fase em uma superfície nodal.

Estes são dois orbitais moleculares que se originam de $1S_A$ e $1S_B$. Eles têm as propriedades nodais dos orbitais $1S$ e $2p_x$ do átomo unido H_e^+ e se relacionam com ele. Estas propriedades nodais nos dizem imediatamente como a energia irá variar quando o orbital molecular se formar. A combinação em fase concentra a probabilidade eletrônica entre os núcleos (figura 3.4.c) na região ligante. Isto diminuirá a energia, tendendo a formar uma ligação entre os prótons. É um orbital molecular ligante. Ao contrário, quando os orbitais interagem em oposição de fases, eles apresentam uma superfície no

dal entre os núcleos e a probabilidade de se encontrar o elétron ali, é nula. Isto remove os elétrons da região ligante para a periferia da molécula, na região antiligante. A energia é aumentada, atuando contra a formação de uma ligação entre os prótons. É um orbital antiligante.

Estes dois orbitais moleculares, embora possuindo propriedades nodais diferentes (um não tem superfície nodal, o outro apresenta uma, entre os núcleos), são ambos dirigidos ao longo da linha AB. Tais orbitais são designados orbitais σ . O orbital antiligante é identificado por um asterístico, como σ^* , com simetria axial. Tais propriedades nodais nos indicam como unir os níveis de energia entre as situações extremas mostradas na Figura 3.4. O orbital em fase σ , não tem superfícies nodais (salvo no infinito). O íon H_e^+ tem somente um orbital deste tipo, o seu orbital $1s$. Desse modo, σ deve estar relacionado com o orbital $1s$ do H_e^+ . O orbital fora de fase tem uma superfície nodal no plano YZ, exatamente como o orbital $2p_x$ do H_e^+ . Ele deve estar vinculado a aquele ponto de ligação. O resultado é apresentado na figura 3.5., primeiramente omitindo a repulsão entre os núcleos (curvas interrompidas) e depois incluindo a mesma (curvas cheia).

Evidentemente, σ tem as propriedades de energia necessárias para a ligação química. A energia diminui conforme um núcleo se aproxima do outro, porque o elétron fica perto simultaneamente de dois núcleos. Se os núcleos se aproximarem demais, contudo, a energia aumenta por causa da repulsão entre eles. Existe um valor de R_{AB} em que a energia é mínima. Este é o comprimento da ligação de equilíbrio.

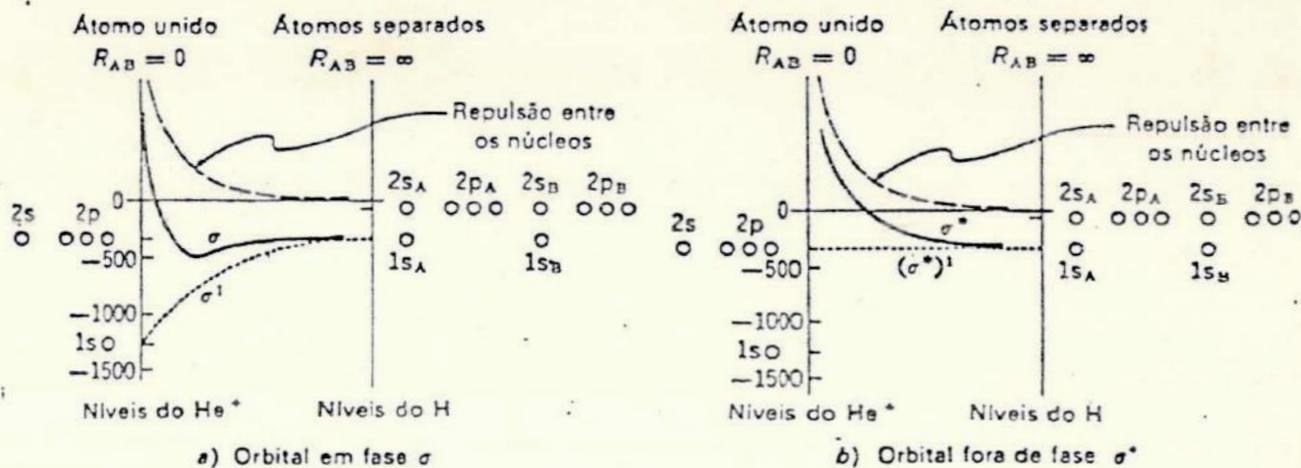


Figura 13.5 Diagrama de correlação para H_2^+ : (-----) sem repulsão entre os núcleos; (-----) com repulsão entre os núcleos

Para σ^* , ao contrário, não há tendência a diminuir a energia quando os núcleos se aproximam. Em vez disso, a repulsão entre eles faz com que a energia aumente continuamente. Para qualquer valor de R_{AB} , a energia diminuirá se os núcleos fossem novamente separados.

H_2^+ : é uma fonte de orbitais aproximados para H_2 .

A figura 3.6. apresenta uma maneira de examinar a interação de dois orbitais 1s ao se formar uma ligação entre dois átomos de hidrogênio. A linha cheia na figura 3.6.a. indica como a função de onda varia ao longo da linha que une os dois prótons. Acima desta última linha, a função apresenta uma fase e, abaixo dela, a fase oposta (a semelhança de uma corda vibrando). As figuras 3.6.b e 3.6.c. mostram como os O.M. (órbitas moleculares) se formam quando ocorrem as duas combinações de fase possíveis. Uma primeira descrição possível do O.M. ligante é $\psi_A(1s) + \psi_B(1s)$; simplesmente, a

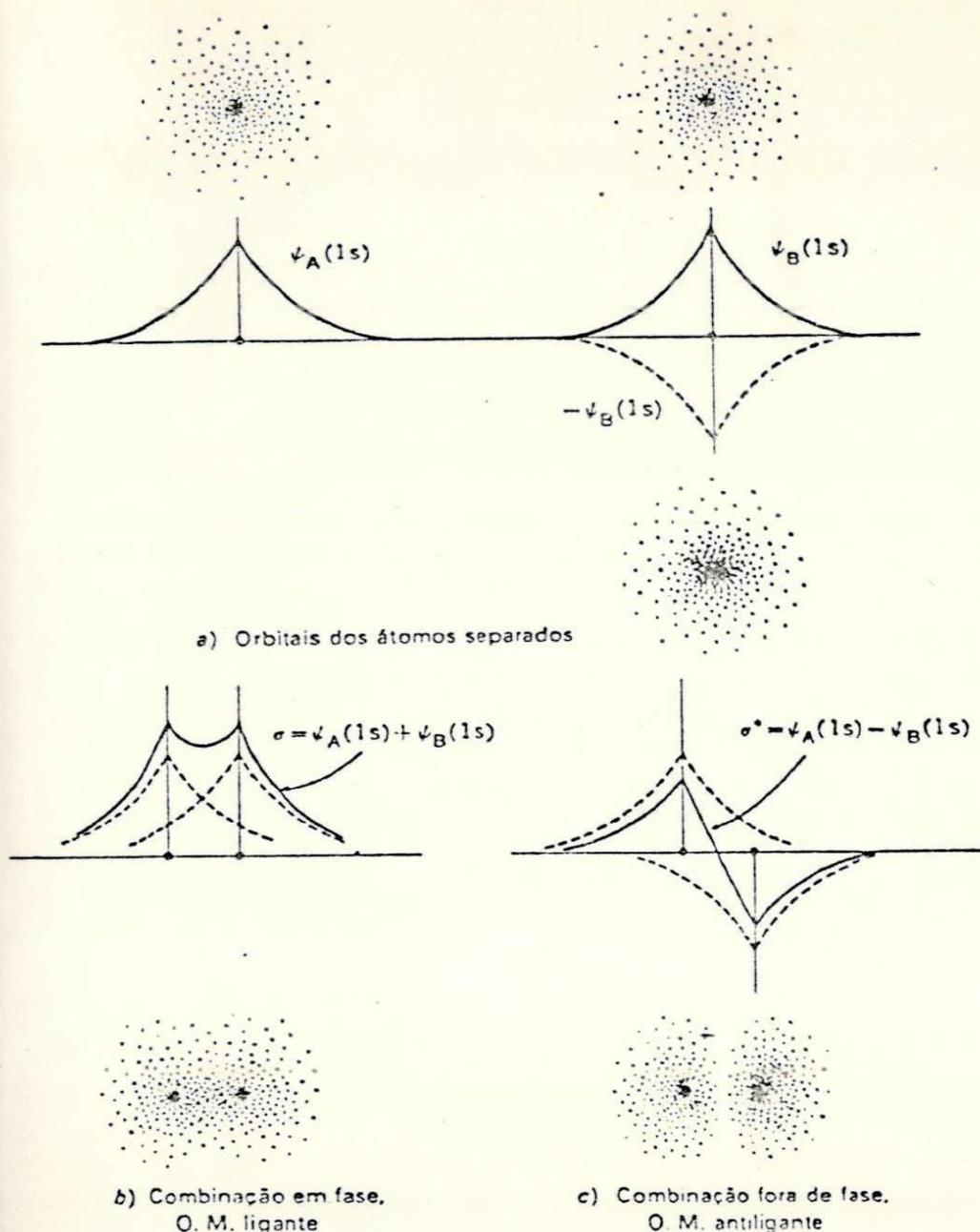


Figura 8.6 Orbitais moleculares aproximados no H_2 . (As relações de fase estão indicadas por sombreamento nos diagramas de probabilidade)

superposição em fase dos orbitais $1s$ no comprimento de ligação de equilíbrio. O O.M. σ^* antiligante pode ser grosseiramente descrito como $\psi_A(1s) - \psi_B(1s)$, a superposição fora de fase. As aproximações de σ e σ^* não são suficientemente exatas para fornecer estimativas quantitativas de energia, distância de ligação e constantes de força de estiramento, mas elas certamente dão uma representação qualitativa correta. O aspecto qualitativo mais importante que elas revelam é a distribuição dos nós no orbital molecular.

Este raciocínio pode ser estendido para os orbitais moleculares π resultantes da interação dos orbitais atômicos ϕ . Para maiores detalhes consultar Pimentel, George C., *Understanding Chemistry Vol. II*, que foi publicado em português através de convênio com o MEC.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Hartman, J., 1904, *Ap. J.*, 19, 268.
- 2 - Young, R. K., 1920, *Publ. Dom. Ap.* 1, 219.
- 3 - Struve, O., 1927, *Ap. J.*, 65, 163, 1928.
- 4 - Plaskett, J. S. and Pearce, J. A., 1930, *M. N. R. A. S.*
- 5 - Verschur, G. L. and Kellermann, K. J., *Galactic and Extra galactic Radio Astronomy*, 1974.
- 6 - Pimentel, G. C. and Spratley, R. D., 1971, *Understanding Chemistry*, Vol. II
- 7 - McDonnell, 1978, *Cosmic Dust*.
- 8 - Barnard E. E., 1919, *Ap. J.*, 49, 1 and 360.
- 9 - Mikhailov, A. A., *Physics of Stars and Stellar Systems*
Mihelas - Routly, *Galactic Astronomy*.
- 10 - Trumpler, R. J., 1930, *Publ. Astro. Soc. Pacific*, 42, 214.
- 11 - Hiltner William, A., *Astronomical Techniques*, Chicago Press., 1960.
- 12 - Cook, A. H., *Celestial Masers*, Cambridge, 1977.
- 14 - Cheung, A. C., Rank D. M., Townes, C. H., Thormton, D., *Sky and Telescope*, 44, 1975.
- 15 - Snyder, L. E., Buhl, D., Zuckerman et al., *Physical Rev. Let.*, 22, 679, 1969.
- 16 - Zuckerman et al., *Ap. J. Let.*, 157, L169, 1969.
- 17 - Wilson, R. W., Jefferts, K. B., and Penzias, A. A., *Ap. J. Let*, 161 L43, 1969 .
- 18 - Jefferts, K. B., Penzias, A. A., and Wilson, R. W., *Ap. J. Let.*, 161 L87, 1970 .
- 20 - Garzoli and VAsavsky, C. M., 1966, *Ap. J.*, 145, 79;
Varsavsky, C. M., 1968, *Ap. J.*, 153, 627; Mészáros, P., 1968, *Ap. S. Sci.*, 2, 510.
- 21 - Carruthers, G. R., 1967, *Ap. J. Let.*, 148, L141.
- 22 - Swihart, T. L., *Astrophysics and Stellar Astronomy*.
- 23 - Hollenbech et al., 1971, *Ap. J.*, 163, 165;
Solomon and Wrickramasinghe, *Ap. J.*, 158, 449.
- 24 - Wrickramasinghe, 1967, *Interstellar Grains*.
- 25 - Hollembech and Salpeter, E. E., 1970, *J. Chem. Phys.*, 53, 79.
- 26 - Solomon, P. M. and Wermer, M. W., 1971, *Ap. J.*, 165, 41.
- 27 - Massey, W. S., H., *Atomic and Molecular Reactions in Space*, 17-19 .
From Plasma to Planets, 1972.

- 28 - *Interestelar Molecules, part I, Sky and Telescope.*
- 29 - Woods, R. C., Dixon, T. A., Say Kally, R. J. and Szanto, P. G., *Phy . Review Letters*, 35, 1269, 1975.
- 30 - Blackman, G. L., Brown, R. D., Godfrey, P. D. and Gunn, H. I., *Nature*, 261, 395, 1976.
- 31 - Gillet, F. C., and Forrest, W. J., 1973, *Ap. J.*, 179, L 483.
- 32 - Zuckerman, B., *Nature*, Vol. 268, 1977, pg. 491.
- 33 - Green, S. and Thaddeus, P., *Ap. J.*, 191, 653, 1974;
Green, S. and Thaddeus, P., *Ap. J.*, 205, 766, 1976.
- 34 - *Large Telescope Design, Geneva, march 1-5, 1971.*
- 35 - Kensal Edward Van Hold, *Bioquimica Fisica*, 1975.
- 36 - Bylmeier, *Polimeric Science.*
- 37 - Hoyle, F. and Wrickramasinghe, N. C., *Nature*, vol. 223, 459, 1969 .
- 38 - Wrickramasinghe, N. C., *Nature*, vol. 252, 5843, 1974 .
- 39 - Storey, J. W. V. and Cheung, A. C., *Ap. Lett.*, 19, 3, 1978 .
- 40 - David Buhl, 1973, *Sky and Telescope*, 156.
- 41 - Aurélio Bolsanelto, *Biologia*, Vol. 1, 1976.
- 42 - McNally, D., *Interestelar Dust and Related Topics*, 549-558, 1973.
- 43 - Dyer John, 1969, *Applications of Absortion Spectroscopy of organics Compounds.*
- 44 - Titeica, M. Radu, *Spectres de Vibration et Structure des Molécules / Polyatomics*, 1936. Part I .
- 45 - Ta - you Wu, *Vibrational Spectra and Structure of polyatomics Mole - cules* , 1946.
- 46 - Leob, L. B., *Basics processes of Gaseous Eletronics*, University of California Press, pg. 39 - 112, 1961.