
A astroquímica das regiões de formação estelar

Acredita-se que nas grandes nuvens interestelares, principalmente próximo a regiões de formação estelar onde a densidade é maior, moléculas simples como CO, CH₃, H₂O e outras, são congeladas na superfície de grãos interestelares de silicato ou grafite formando um manto sobre estes. Quando aquecidas pela radiação das estrelas recém formadas, as moléculas adsorvidas passariam por processos fotoquímicos e, reações do tipo ion-molécula aconteceriam, aumentando a complexidade molecular. A etapa final desse processo de síntese culmina com a liberação, via evaporação, de várias espécies complexas para o meio interestelar. Apesar de menos eficientes, prevê-se que algumas dessas reações possam acontecer diretamente na fase gasosa. A medida que o material molecular recém produzido no gelo é ejetado para a fase gasosa para o meio interestelar, este é exposto diretamente aos “fenômenos climáticos” da região. Fótons de vários comprimentos de onda, raios X, UV, Visível e IR, assim como partículas carregadas (prótons e elétrons) que interagem com as moléculas induzindo processos de excitação, ionização e dissociação. As transições vibracionais e rotacionais promovidas e, detectadas na faixa do infravermelho e microondas em diversas observações astronômicas, revelam a natureza da química da região.

Neste capítulo descreveremos as principais características das regiões de formação estelar e a física e química do material circunjacente (meio interestelar) à estas regiões. Inicialmente versaremos sobre as alterações na nuvem protoestelar devido ao aumento da densidade nas regiões centrais resultando na formação estelar. O texto culmina nas mudanças significativas na química da “placenta interestelar” na qual estão embebidas estes objetos jovens, iniciadas a partir do momento de seus primeiros “suspiros”. Versaremos sobre as principais estruturas associadas a regiões com intensos campos de radiação ion-

izante os complexos moleculares quentes (HMCs) e regiões de fotodissociação (PDR). Duas regiões de formação estelar típicas (Sgr B e Orion) são descritas de forma detalhada para contextualizar o leitor no cenário astroquímico e astrofísico do presente trabalho. O inventário molecular detectado nessas regiões e as reações químicas relevantes que justificam a presença destas espécies também são apresentadas.

Por fim, apresentaremos detalhadamente algumas evidências observacionais concretas sobre a detecção das moléculas orgânicas do presente estudo (ácido fórmico, ácido acético, metanol e etanol) em algumas regiões de formação estelar. Além disso, descreveremos alguns dos mecanismos propostos na literatura, tanto na fase gasosa quanto diretamente na superfície dos grãos interestelares (mantos), para a formação dessas moléculas interestelares.

1.1 Regiões de formação estelar

Quando olhamos para as estrelas, podemos ser levados a pensar que elas sempre existiram e que são imutáveis. No entanto, esta percepção é uma ilusão e resulta da enorme diferença que existe entre as escalas de tempo que regem a nossa vida e a vida das estrelas. De fato, hoje é bem sabido que as estrelas nascem, vivem e morrem, tal como nós. Entretanto, compreender a forma como isto acontece não é uma tarefa fácil. Perceber todo o processo evolutivo de uma estrela requer o uso de técnicas observacionais avançadas que só nas últimas décadas se tornaram disponíveis. Além disso, a escala de tempo da humanidade corresponde apenas a uma pequena fração da vida de uma estrela. Como compreender e desvendar os mistérios que regem a formação, evolução e morte das estrelas? A solução adotada pelo astrônomos foi estudar diferentes estrelas em diferentes estágios de evolução. Pelas informações obtidas das estrelas, desde aquelas que ainda se encontram no seu casulo embrionário prestes a nascer, até às mais velhas e já condenadas a uma morte certa é possível propor um modelo de sequência evolutiva. Na Figura 1.1 apresentamos de forma esquemática os diferentes estágios de evolução estelar de estrelas com diferentes massas. Percebemos uma diversidade enorme de objetos a medida que estudamos estrelas com massas e tempos de vida distintos. Assim como em muitos seres vivos, algumas fases evolutivas são bem características pois alteram bastante a morfologia e a química (entre outras propriedades) dos mesmos.

Observações realizadas durante as últimas décadas permitiram concluir que as estrelas se formam dentro de concentrações relativamente altas de gás e poeira interestelar conhecidas como nuvens moleculares (ilustrado pelo canto direito da Figura 1.1). Estas regiões são extremamente frias ($T \sim 10\text{-}20\text{ K}$). A essas temperaturas, gases se tornam moleculares, ou seja, os átomos se agrupam para formar moléculas, o que acontece principalmente sobre

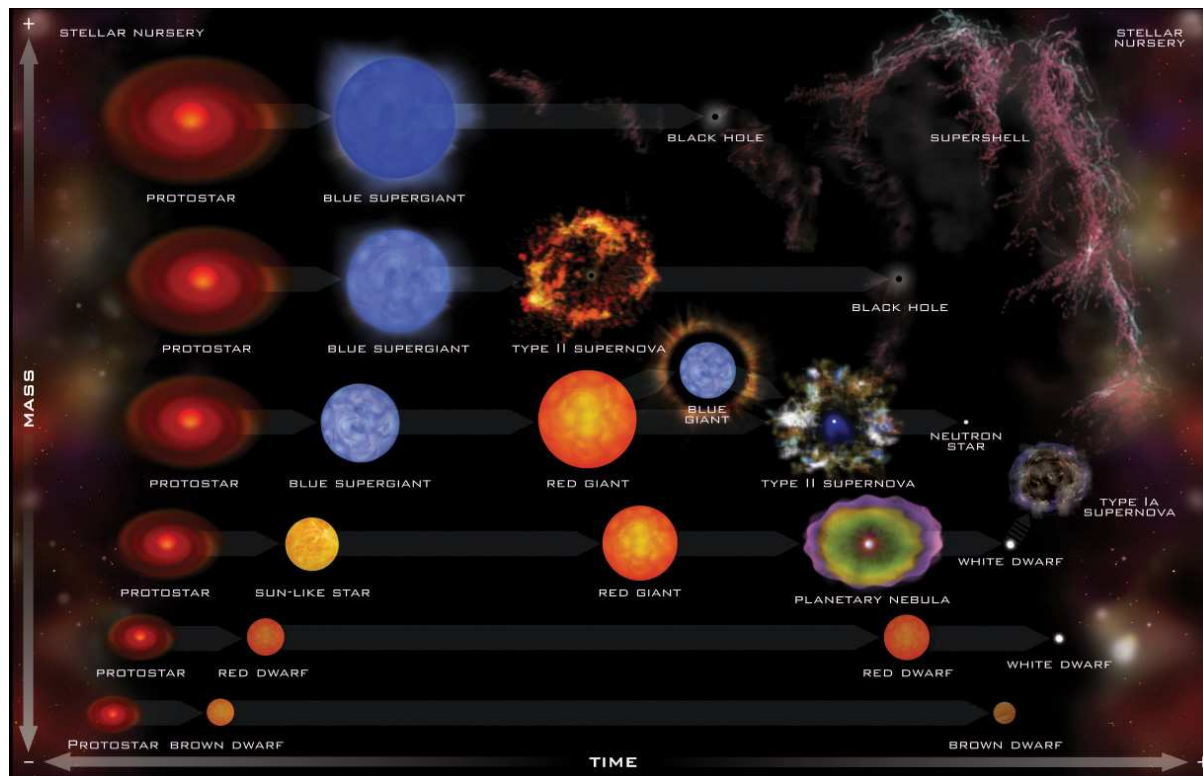


FIGURA 1.1: Cenário atual de formação e evolução estelar. Ver detalhes no texto (<http://chandra.harvard.edu>).

a superfícies de grãos de poeira interestelares com dimensões da ordem de 1 à 10 μm . As moléculas de H_2 e CO são as mais comuns nas nuvens de gás interestelar. A baixa temperatura também favorece a aglomeração do gás em regiões de densidades mais altas e, quando a densidade atinge um valor limite as estrelas se formam.

A alta densidade das regiões onde as estrelas se formam impede a passagem de luz visível emitida por estrelas próximas. Essas regiões, são chamada de nebulosas escuras e é necessário utilizar outras faixas do espectro eletromagnético para estudá-las, como por exemplo, as regiões do IR (infravermelho) e rádio.

A formação estelar inicia-se quando os fragmentos mais densos das nuvens moleculares colapsam sob a ação de sua própria gravidade. Tais regiões têm tipicamente uma massa¹ de $10^4 M_{\odot}$ na forma de gás e poeira. À medida em que colapsam, as regiões centrais se fragmentam em pedaços menores, cada um com algo em torno de 0.1 pc de extensão² e contendo de 10 a 50 M_{\odot} . Esses fragmentos então formam as protoestrelas. A escala de tempo envolvida em todo este processo de colapso das regiões centrais das nuvens

¹1 M_{\odot} = 1 Massa Solar = 1.98×10^{30} kg

²1 pc = 1 parsec = 3.085×10^{16} m

moleculares e de formação de estrelas é da ordem de milhões de anos. Uma descrição mais detalhada sobre a formação e evolução estelar pode ser obtida em Maciel (1999)

Uma vez que um fragmento se destaca das outras partes da região de formação estelar, podemos considerá-lo como um objeto bem definido, com identidade própria e campo gravitacional destacado do restante da nuvem. Chamamos a este objeto de protoestrela. À medida que o objeto vai atraindo o gás interestelar, este converte energia cinética em energia interna (calor) de tal forma que, tanto sua pressão quanto sua temperatura aumentem. Ao atingir alguns milhares de graus, a protoestrela se torna uma fonte de infra-vermelho. Nesta fase, a estrela ainda não é visível e encontra-se embebida no seio do gás e da poeira da nuvem molecular, em sua “placenta interestelar”. Este material vai-se acumulando cada vez mais na região central, fazendo com que o ambiente circunstelar vá se dissipando, deixando que a radiação emitida pelo núcleo central comece a escapar por entre o nevoeiro proto-estelar.

Durante o colapso inicial, o fragmento é transparente à radiação e o colapso se dá rapidamente. À medida em que se torna mais denso, o fragmento se torna opaco. A radiação infra-vermelha não escapa do interior da protoestrela e a temperatura e pressão no centro começam a aumentar mais rápido. Em algum momento a pressão é suficientemente grande para conter o colapso e o objeto se torna uma protoestrela estável. A protoestrela, inicialmente, tem apenas cerca de 1% de sua massa final e o material continua a contrair acumulando-se em suas regiões mais externas. Após alguns milhões de anos, reações de fusão termonuclear iniciam-se em seu centro. Um forte vento estelar (radiação e partículas) é produzido, diminuindo assim a queda do gás interestelar em direção ao centro. A protoestrela é agora considerada uma estrela jovem (em muitos casos conhecida como estrelas T-Tauri) e sua evolução não depende mais do material placentário interestelar.

Estrelas nestas fases iniciais são sempre encontradas no interior de nuvens de gás das quais nascem. Um exemplo é o aglomerado do Trapézio no interior da Nebulosa de Órion, cuja imagem obtida com o telescópio espacial Hubble pode ser vista na Figura 1.2. Na região central da figura é possível ainda identificar um objeto protoestelar em forma de gota (proplídeo) resultado da “erosão” causada pela radiação ionizante no material nebular. A pressão de radiação estelar empurra o material circundante formando verdadeiras paredes ou barreiras de gás e poeira, como por exemplo, a barra de Orion (Orion bar).

As protoestrelas recém nascidas aquecem o material circunjacente com sua radiação, elevando a temperatura dos grãos interestelares a valores acima da sublimação dos mantos e conseqüentemente, as moléculas ali contidas passam a fazer parte do inventário gasoso da região. As regiões que apresentam essas características são conhecidas complexos moleculares quentes (hot cores - HCs ou hot molecular cores - HMCs). Suas principais



FIGURA 1.2: Nebulosa de Órion iluminada pela radiação das estrelas recém formadas em seu interior. No primeiro plano, observamos o interior da nebulosa de Orion (M 42) apresentando e estrelas jovens do complexo estelar conhecido como Trapézio. (Hubble Space Telescope 2003).

características físicas são: a presença de altas densidades³ ($n \geq 10^7 \text{ cm}^{-3}$), serem objetos compactos (diâmetros $\leq 0.1 \text{ pc}$), possuírem temperaturas relativamente altas ($T \geq 100\text{-}300 \text{ K}$) e serem objetos escuros ($A_v \geq 100 \text{ mag}$). Acredita-se que alguns desses objetos seriam precursores de regiões de hidrogênio ionizado (HII) ultracompactas. Quanto às suas características químicas, destacamos a abundante presença de espécies saturadas como H_2O , NH_3 , H_2S , CH_3OH e outras (Menten et al. 1988), previstas de serem formadas

³Em textos de astronomia é comum a densidade numérica de partículas, átomos ou moléculas ser escrita em termos de cm^{-3} . Além disso, tratando-se de regiões do meio interestelar, a densidade numérica é dada em termos do hidrogênio molecular, visto que esta molécula é a mais abundante. Uma outra notação bastante utilizada é a densidade de coluna, em unidades de cm^{-2} , que representa a densidade numérica integrada ao longo da linha de visada.

principalmente nos mantos dos grãos interestelares e, espécies orgânicas complexas ricas em hidrogênio como ácido fórmico, ácido acético e etanol (Millar et al. 1995; Liu et al. 2001; Remijan 2004) difíceis de se formarem em fase gasosa.

1.1.1 PDRs e XDRs

Segundo Gorti & Hollenbach (2002), as estrelas jovens massivas dos tipos espectrais⁴ O e B (e estrelas anãs brancas) influenciam significativamente na estrutura, na dinâmica, na química, e no balanço térmico das suas nuvens moleculares associadas, ricas em gás e poeira. Seus fótons no ultravioleta extremo ou de vácuo (EUV ou VUV; $h\nu > 13.6$ eV) ionizam o gás imediatamente ao seu redor produzindo uma região de hidrogênio ionizado chamada de região de HII. Os fótons na faixa do ultravioleta distante (FUV; $6 \text{ eV} < h\nu < 13.6$ eV) conseguem penetrar mais no meio interestelar e dissociam o gás molecular além da região HII, criando uma região de interface conhecida como região dominada por fótons ou região de fotodissociação (PDR). Maiores detalhes podem ser encontrados em Hollenbach & Tielens (1999).

Na Figura 1.3 apresentamos um diagrama esquemático de uma região de fotodissociação formada ao redor de uma estrela massiva jovem. Próximo à estrela é possível notar a região de hidrogênio ionizado. Na figura podemos observar como o estado de ionização das espécies decresce à medida que nos afastamos da estrela. Segundo Lebron et al. (2003), as camadas mais internas (base) da PDR envolvem a região onde o hidrogênio e o oxigênio se apresentam neutros e apenas o carbono está ionizado (CII). A fronteira externa da região de fotodissociação é delimitada quando a radiação ionizante não consegue mais penetrar na nuvem molecular densa, embora elétrons produzidos nas camadas inferiores possam excitar/ionizar parte do material. Os fótons de mais baixa energia (IR) dominam o aquecimento do gás nas PDRs e afetam a química e a física do gás ao longo de uma grande região em volume e em massa da nuvem molecular.

As PDRs estão presentes em inúmeros cenários astrofísicos, envolvendo desde regiões associadas aos estágios iniciais da formação estelar (ex. estrelas jovens O e B), bem como regiões associadas aos estágios finais da evolução estelar (ex. estrelas pós-AGBs e nebulosas planetárias), devido ao material circunstelar rico em gás e poeira presente nestes meios.

⁴A classificação espectral (tipos O, B, A, F, G, K, M) é um sistema essencialmente unidimensional, cujo o parâmetro básico é a temperatura efetiva, T_{ef} (fluxo total integrado), diminuindo ao longo da sequência. Por exemplo, as estrelas do tipo O e B, possuem T_{ef} da ordem de $5 - 3 \times 10^4$ K, enquanto as estrelas mais frias, as do tipo espectral M, apresentam T_{ef} em torno de $4 - 3 \times 10^4$ K. Maiores detalhes sobre os tipos estelares e suas diferentes classificações podem ser obtidos em Maciel (1999).

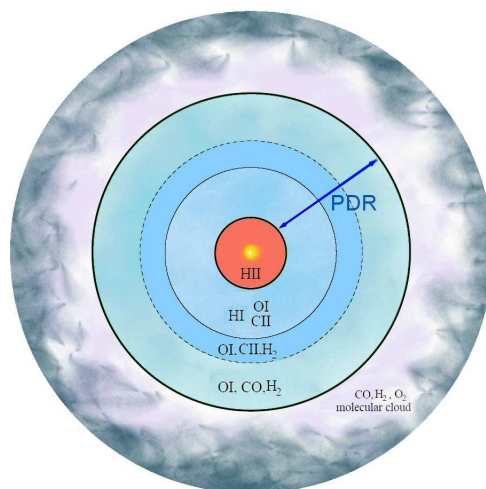


FIGURA 1.3: Diagrama esquemático de uma região de fotodissociação é formada ao redor de uma estrela jovem de alta massa. Ver detalhes no texto. (adaptado de Lebron et al. 2003)

As regiões de fotodissociação são as principais fontes de emissão IR na Galáxia. Grãos de poeira e moléculas carbonadas grandes tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (polycyclic aromatic hydrocarbons - PAH) absorvem a radiação vinda das estrelas, reemitindo no IR. Em geral, seus espectros IR apresentam uma estrutura contínua devido à emissão térmica dos grãos de poeira e sobrepostas ao contínuo estão as bandas espectrais significativas de moléculas como os PAHs.

O estudo das interações entre a radiação estelar e as nuvens moleculares é, portanto, importante para a compreensão dos processos de ionização, dissociação, compressão e dissipação do material interestelar, bem como no balanço energético das regiões de formação estelar.

Em regiões de intensa formação estelar, geralmente embebidas em nuvens moleculares gigantes (GMC) as PDRs produzidas pelas estrelas individuais se interceptam formando uma região de fotodissociação bem extensa e morfologicamente complexa. Observações no IR e em rádio indicam que o gás nesses objetos não se distribui de forma homogênea, o que de fato não é surpreendente uma vez que as próprias nuvens moleculares não apresentam homogeneidade em sua química numa escala de dezenas de parsecs. Sendo assim, segundo Gorti & Hollenbach (2002), a presença de regiões super densas ($10^7 - 10^6 \text{ cm}^{-3}$) conhecida como “clumps” em contraste com regiões menos densas ($10^5 - 10^3 \text{ cm}^{-3}$) é comum nesses meios como pode ser observado na Figura 1.4. Os fótons FUV oriundos do aglomerado de estrelas jovens penetram, através de uma frente de ionização (IF), nas regiões mais densas dentro da nuvem. À medida que a radiação penetra, uma frente de dissociação (DF) avança através da região resultando no aparecimento da PDR. As regiões densas

denominadas de “cores” que sobreviverem à ionização/dissociação possivelmente darão origem a novas estrelas.

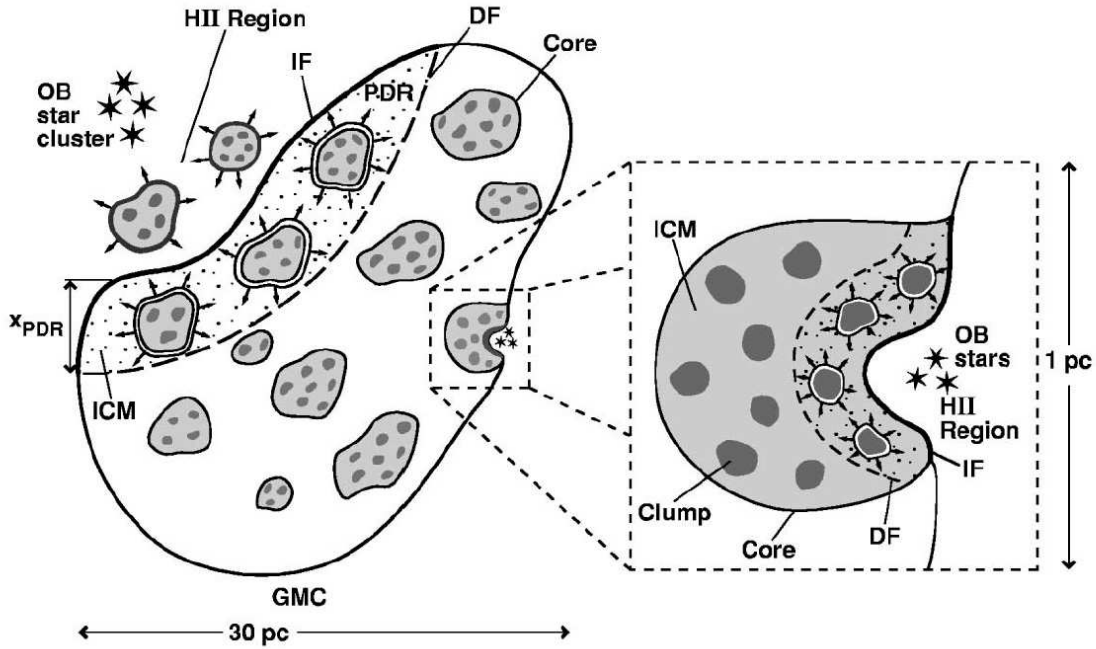


FIGURA 1.4: Diagrama esquemático de uma PDR extensa associada a uma nuvem molecular gigante (GMC). Exemplos típicos dessas estruturas em grande escala (esquerda) e pequena escala (direita) podem ser encontradas nas regiões da nebulosa da Roseta (Rosette nebula) e barra de Orion (Orion Bar), respectivamente. Ver detalhes no texto. (Gorti & Hollenback 2002)

Na Figura 1.5 apresentamos uma imagem da região conhecida como Pilares Gasosos (Gaseous Pillars) obtida com o telescópio espacial Hubble. Esta região pertence à parte central da região de formação estelar da nebulosa da Águia - M16 (figura menor) localizada na constelação da Serpente à aproximadamente 7000 anos luz⁵. As regiões brilhantes evidenciam a PDR delimitando os contornos físicos das regiões de maiores densidades.

Segundo Koyama et al. (1996), além da radiação no UV, as protoestrelas emitem uma quantidade significativa de raios X e, em alguns casos, as regiões de formação estelar possuem tantas estrelas jovens que a produção de raios X ultrapassa muito a produção dos fótons UV. Nesse caso, os fótons produzidos penetram mais profundamente nas nuvens moleculares nas vizinhanças da região de formação estelar, em outras palavras, atravessam uma quantidade muito maior do gás interestelar antes de serem absorvidos. A excitação/ionização ocorre principalmente a partir da ejeção dos elétrons de orbitais mais internos, ligados mais fortemente (ex. os elétrons do orbital mais interno do carbono

⁵1 ano luz \simeq 0.3 pc \simeq 9.5×10^{15} m

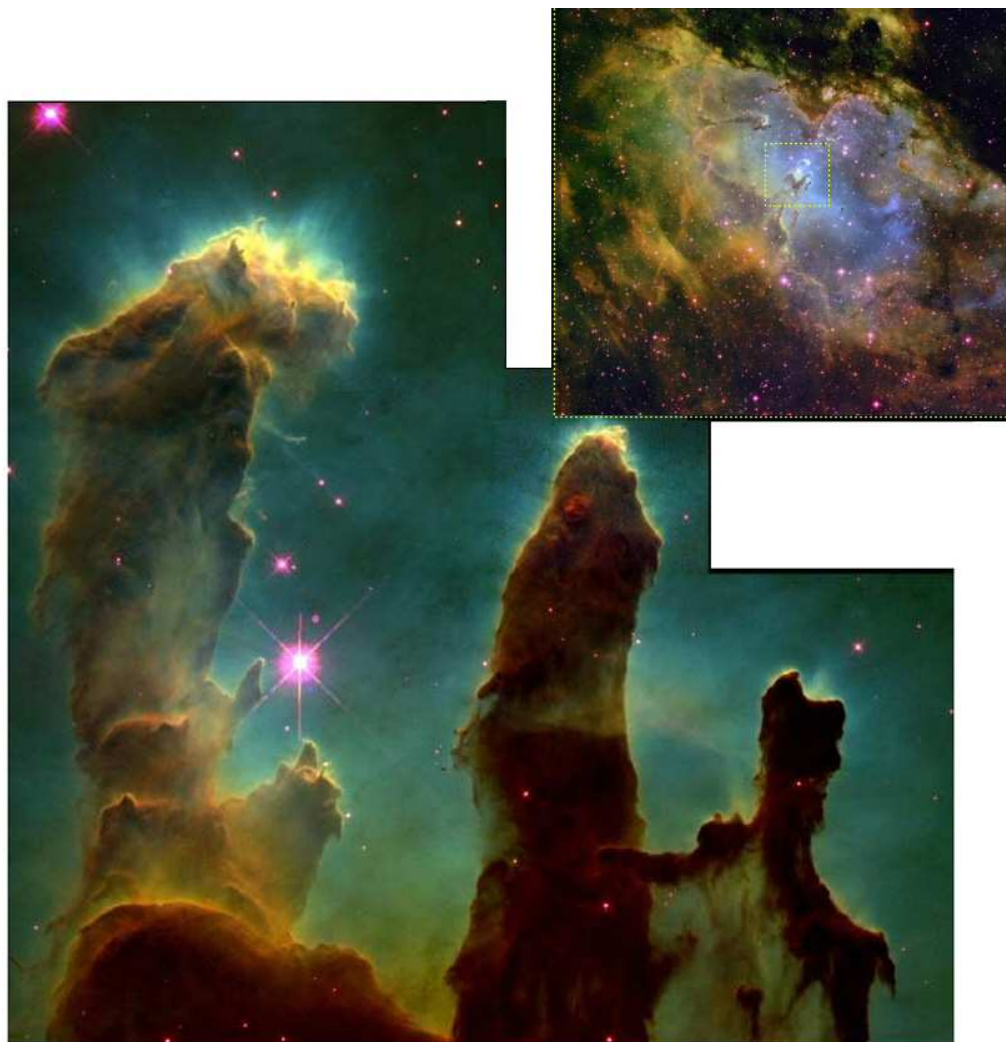


FIGURA 1.5: Região de fotodissociação conhecida como “Gaseous Pillars” no ângulo da região de formação estelar da nebulosa da Águia (M16). No primeiro plano, observamos as diferentes formas provocadas pela pressão de radiação nos resquícios da nuvem molecular gigante que deu origem ao complexo de formação estelar (Hubble Space Telescope 2003).

(C1s) apresentam energia de ligação em torno de $290 \text{ eV} \sim 42 \text{ \AA}^{-6}$, cujas transições apresentam valores elevados de seção de choque nessa faixa de energia. Os fotoelétrons produzidos interagem com o gás interestelar (molecular), aquecendo-o e promovendo excitações dos níveis rotacionais-vibracionais. A interface entre o gás ionizado/dissociado por esses fótons e as camadas mais densas e protegidas de gás neutro, é conhecida como região dominada por fótons de raios X (XDR). A complexidade física e química tanto das PDRs quanto das XDRs possibilita a combinação de diferentes cenários e mecanismos de excitação coexistirem (Goicoechea et al. 2004).

$${}^6E(\text{eV}) \simeq 12398 / \lambda(\text{\AA})$$

Dentre as regiões de formação estelar estão as regiões de Sgr B2 e de Orion. Estas regiões, além da física extraordinária marcada pela presença de radiação na faixa dos ultravioleta e raios-X, têm exibido dezenas de espécies moleculares. Veremos a seguir mais detalhes sobre essas regiões.

1.1.2 Sgr B

O complexo de Sagitário B (Sgr B) é uma intensa região de formação estelar localizada próximo ao centro da nossa Galáxia na direção da constelação de Sagitário. Suas três principais fontes de radiação eletromagnética na faixa de rádio são Sgr B2 e Sgr B1 e G.06-0.0. Segundo Goicoechea et al. (2004) e Pierce-Price et al. (2000), a região de Sgr B2 seria a principal responsável pela ionização de todo o complexo de Sgr B, sendo caracterizada por uma radiação térmica contínua de estrelas O7 típicas ($T_{ef} \sim 36000$ K). Lis & Goldsmith (1990) estimaram uma massa de cerca de $10^7 M_{\odot}$ para a região de Sgr B2. Recentemente, Takagi et al. (2002a) estudaram algumas fontes de raios X associadas à região de Sgr B2 que promovem a maior região de hidrogênio ionizado (HII) de todo o complexo. Segundo os autores a região apresenta luminosidade na faixa dos raios X (L_X) da ordem de 10^{33} ergs s^{-1} .

Na Figura 1.6 apresentamos uma imagem em 330 MHz ($\lambda = 90$ cm) obtida pelo VLA⁷ da região próxima ao centro Galáctico, contendo diferentes regiões de formação estelar (figura superior). O centro da Galáxia se localiza na direção da região de Sgr A. Em detalhe apresentamos uma ampliação da região de Sgr B2 juntamente com observações, em diferentes comprimentos de ondas, de duas de suas sub-estruturas, Sgr B2M (canto direito) e Sgr B2N (canto esquerdo). A ilustração mais à direita apresenta uma representação esquemática das sub-estruturas internas da região de Sgr B2 (Goicoechea et al. 2004). Nessa região de formação estelar, existem três condensações de poeira e gás denominadas Sgr B2N (norte), Sgr B2M (intermediária) e Sgr B2S (sul). Elas contem todos os traçadores dos processos de formação estelar: regiões HII ultracompactas criadas pelo campo de radiação UV das estrelas O e B recentemente geradas, fontes de raios X associadas a regiões HII, fontes de raios X sem contrapartidas no ótico ou no infravermelho, aglomerados densos de material (HCs) com temperaturas $T \sim 150 - 300$ K e densidades $n_{H_2} \simeq 10^7$ cm^{-3} , protoestrelas embebidas, entre outras. Estas componentes estão embebidas numa nuvem de densidade moderada ($n_{H_2} \simeq 10^5 - 10^6$ cm^{-3}) com cerca de 10 pc de extensão. Maiores detalhes sobre a região de Sgr B2 podem ser encontrados em Gaume et al. (1998) e De Pree et al. (1998).

A presença dos fótons UV e de raios X iluminando grandes porções do envelope gasoso do

⁷Very Large Array, Radio Interferômetro localizado nos EUA.

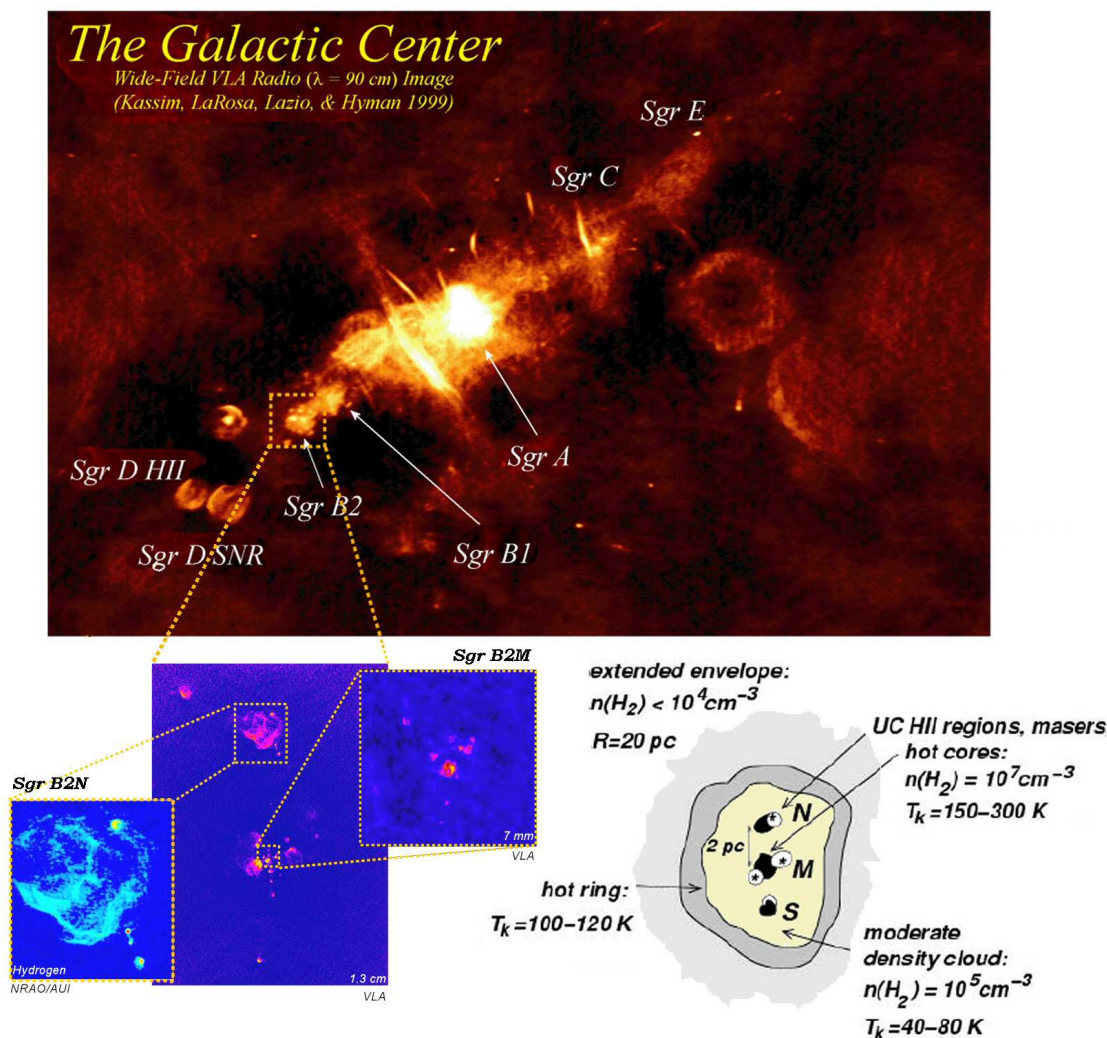


FIGURA 1.6: Imagem em 330 MHz da região do centro da Galáxia obtida pelo VLA. Em detalhe apresentamos uma ampliação da região de Sgr B2 juntamente, com observações em diferentes comprimentos de ondas, de duas de suas sub-estruturas, Sgr B2N e Sgr B2M. A ilustração mais a direita contém uma representação esquemática das sub-estruturas internas da região de Sgr B2 (adaptado de Goicoechea et al. 2004).

complexo de Sgr B2 da origem a regiões de PDRs e XDRs extensas nas interfaces entre o gás ionizado e as camadas de gás neutro mais protegidas.

Essa região é considerada atualmente o melhor laboratório de astrofísica já encontrado. Isto porque cerca de 80% das moléculas interestelares/circunstelares já detectadas (ver tabela 1.1 para todas as moléculas interestelares detectadas) foram encontradas também nessa região. Em particular, na região conhecida como Sgr B2N foram detectadas moléculas

bem maiores, como por exemplo o ácido fórmico e o ácido acético, que veremos em detalhes mais adiante.

1.1.3 Órion

A nebulosa de Órion está localizada a cerca de 450 pc de distância sendo uma das regiões de intensa formação estelar mais próxima do sistema solar. Sua grande luminosidade no infravermelho, devido principalmente a radiação emitida/espalhada pela poeira interestelar, tem permitido a realização de uma quantidade enorme de observações de alta resolução. Além disso, sua proximidade com o sistema Solar tem possibilitado a descoberta de inúmeros objetos estelares jovens (YSOs) (ver como exemplo condensações em forma de gota nas Figuras 1.2 e 1.7).

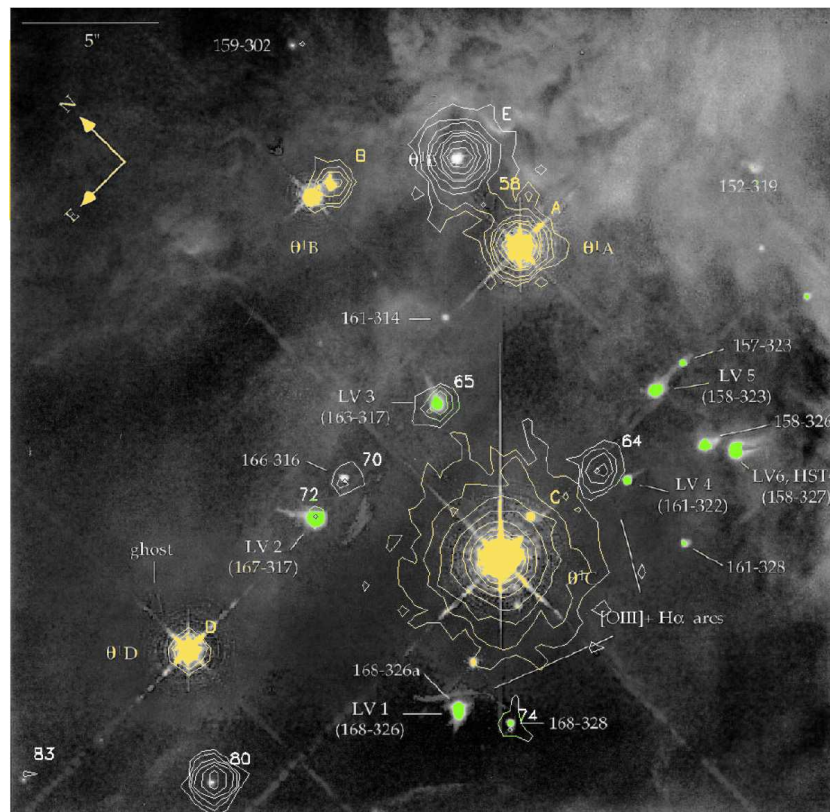


FIGURA 1.7: Imagem composta da região do Trapézio dentro da nebulosa de Orion exibindo contornos em raios X (Chandra; Schulz et al. 2001) sobreposto a uma imagem no óptico (HST) em cores falsas (ver também figura 1.2).

No interior da nebulosa de Orion existe uma grande uma região HII, ionizada principalmente pelas estrelas do aglomerado estelar conhecido como Trapézio. A Figura 1.7 mostra

uma imagem composta da região do Trapézio dentro da nebulosa de Orion exibindo contornos em raios X (obtidas pelo telescópio espacial Chandra) sobreposto a uma imagem no óptico (obtida pelo telescópio espacial Hubble - HST) em cores falsas (adaptada de Schulz et al. 2001). Nessa figura é possível verificar a forte emissão de fótons na faixa dos raios X por esses objetos jovens, em particular pela a estrela θ^1 Ori C. A luminosidade⁸ das estrelas ionizantes atingem cerca de $10^5 L_{\odot}$ e as estrelas estão localizadas a cerca de 0.1-0.2 pc da nuvem molecular (Werner et al. 1976) resultando uma extensa PDR, como pode ser visto no diagrama esquemático da Figura 1.8 (Tielens & Hollenbach 1985).

Segundo o modelo proposto por Tielens & Hollenbach (1985), a densidade e a temperatura da região de fotodissociação atingem valores da ordem de 10^5 - 10^6 cm^{-3} e $\sim 50 \text{ K}$, respectivamente. Na Figura 1.8 a região de mais alta densidade ($\sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$) se localiza no pequeno círculo, próximo à região central, que representa o complexo molecular Becklin-Neugebauer/Kleinmann-Low (Orion BN/KL). Essa região é composta por muitos conjuntos de objetos massivos nos estágios iniciais da formação estelar (ex. BN e IrC2) que emitem fortemente no infravermelho. O complexo molecular Orion BN/KL também apresenta uma grande luminosidade na faixa dos raios X e do infravermelho, associadas a presença de estrelas do tipo O e B ($\sim 35000 \text{ K}$) embebidas na região.

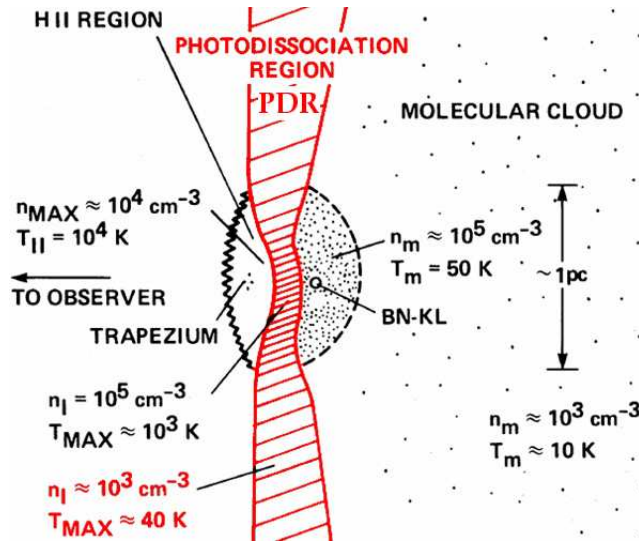


FIGURA 1.8: Diagrama esquemático da PDR formada nas vizinhanças das estrelas do Trapézio dentro da nebulosa de Orion (Tielens & Hollenbach 1985). Na região central da ilustração é possível visualizar a localização do complexo molecular Orion BN/KL dentro da nebulosa.

Além do infravermelho, observações nos comprimentos de onda milimétricos e sub-milimétricos revelaram a presença de muitas moléculas em regiões fisicamente distintas, contidas no interior da nebulosa de Órion (Genzel & Stutzki 1989). As emissões moleculares foram

⁸ $1 L_{\odot} = 3.83 \times 10^{33} \text{ erg/s}$

detectadas principalmente nas aglomerações conhecidas como barra de Orion (Orion bar), borda de gás (gas ridge), a borda compacta (compact ridge), condensação molecular quente (the hot core) e na região de fotodissociação em torno do gás ionizado próximo da fonte IrC2. Nessa região foram detectados choques entre o material ionizado e o gás neutro produzindo temperaturas da ordem de 1000 a 2000 K. A região de Orion KL contém fluxos de fótons em várias energias (dos raios X ao IR), e é na região da borda compacta que esse fluxo radiativo encontra o material interestelar mais denso. A alta temperatura induzida pelos choques acelera as reações envolvendo moléculas neutras que em condições normais seriam suprimidas devido às suas altas barreiras de ativação (Kaufman & Neufeld 1996; Pineau de Forêts et al. 1993) aumentando a complexidade química da região. Maiores detalhes sobre a região de Órion podem ser encontrados nos trabalhos de Genzel & Stutzki (1989) e Schulz et al (2001) e nas referências ali contidas.

1.2 Moléculas interestelares

Segundo Fraser et al. (2002), cerca de 0.5% do universo observado (bariônico) se encontra na forma molecular. Entretanto, apesar desse baixo valor, o componente gasoso do meio interestelar (principalmente as moléculas) tiveram e ainda têm um papel fundamental. Inicialmente, as moléculas permitiram que o universo primordial pudesse se resfriar à medida que o hidrogênio atômico foi sendo convertido em hidrogênio molecular (ver detalhes em Fraser et al. 2002). À medida que a temperatura do gás interestelar atingiu valores da ordem de centenas de Kelvin, os novos ingredientes (C, N, O, Mg, Al, Si, etc.) disponibilizados no meio interestelar pelos ventos estelares (e supernovas) das estrelas primogênicas originaram algumas moléculas que formaram sólidos (grãos interestelares) refratários como os silicatos e o grafite. Como o aumento da concentração de metais no meio interestelar, a razão poeira/gás foi crescendo e as conseqüências foram o aparecimento dos primeiros planetesimais, cometas e sistemas planetários. Por fim, mas não com menos importância, com o aumento da complexidade (uma propriedade do próprio universo), surgiram as primeiras moléculas orgânicas que em seguida possibilitaram o aparecimento das espécies pre-bióticas, culminando na origem da vida em seu momento oportuno.

Atualmente (janeiro de 2006) cerca de 143 moléculas já foram detectadas com evidências concretas no espaço. Essas moléculas estão listadas na Tabela 1.1. O número de moléculas complexas detectadas (ex. $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) é bem menor do que o número de moléculas simples como o (H_2 , CO e H_2O) embora essas últimas sejam extremamente mais abundantes (cerca de 10^8 vezes mais abundantes). Entretanto cerca de 54% das espécies detectadas são moléculas orgânicas (contém átomos de C e H) das quais cerca de 32% também contém o átomo de oxigênio (ex. o ácido acético, CH_3COOH) e, cerca de 35% contem

TABELA 1.1: As 143 espécies moleculares efetivamente detectadas no espaço (janeiro de 2006).

Species	Mass	Species	Mass	Species	Mass	Species	Mass
H ₂	2	CH ₃ CH ₃	30	N ₂ O	44	CH ₃ CH ₂ CHO	58
H ₃ ⁺	3	H ₂ CO	30	SiO	44	CH ₃ COCH ₃	58
CH	13	NO	30	HCS ⁺	45	NaCl	58
CH ⁺	13	CH ₃ NH ₂	31	HOCO ⁺	45	HNCS	59
CH ₂	14	H ₃ CO ⁺	31	NH ₂ CHO	45	C ₅	60
CH ₃	15	HNO	31	PN	45	CH ₂ OHCHO	60
NH	15	CH ₃ OH	32	AlF	46	CH ₃ COOH	60
CH ₄	16	SiH ₄	32	C ₂ H ₅ OH	46	HCOOCH ₃	60
NH ₂	16	HS	33	CH ₃ OCH ₃	46	OCS	60
NH ₃	17	HS ⁺	33	H ₂ CS	46	SiS	60
OH	17	H ₂ S	34	HCOOH	46	C ₅ H	61
OH ⁺	17	H ₂ S ⁺	34	NS	46	AlCl	62
H ₂ O	18	C ₃	36	CH ₃ SH	48	HOCH ₂ CH ₂ OH	62
H ₂ O ⁺	18	HCl	36	SO	48	HC ₄ N	63
NH ₄ ⁺	18	c-C ₃ H	37	SO ⁺	48	CH ₃ C ₄ H	64
H ₃ O ⁺	19	l-C ₃ H	37	C ₄ H	49	S ₂	64
HF	20	c-C ₃ H ₂	38	NaCN	49	SiC ₃	64
C ₂	24	H ₂ CCC	38	C ₃ N	50	SO ₂	64
C ₂ H	25	HCCN	39	H ₂ CCCC	50	CH ₃ C ₃ N	65
C ₂ H ₂	26	C ₂ O	40	HCCCCH	50	C ₃ S	68
CN	26	CH ₂ CN	40	MgCN	50	FeO	72
CN ⁺	26	CH ₃ CCH	40	MgNC	50	C ₆ H	73
HCN	27	SiC	40	HC ₃ N	51	C ₅ N	74
HNC	27	CH ₃ CN	41	HCCNC	51	C ₆ H ₂	74
C ₂ H ₄	28	CH ₃ NC	41	HNCCC	51	HCCCCCCH	74
CO	28	H ₂ CCO	42	c-SiC ₂	52	HC ₅ N	75
CO ⁺	28	NH ₂ CN	42	C ₃ O	52	KCl	75
H ₂ CN	28	SiN	42	H ₂ C ₃ N ⁺	52	NH ₂ CH ₂ COOH	75
HCNH ⁺	28	CP	43	AlNC	53	SiC ₄	76
N ₂ ⁺	28	HNCO	43	CH ₂ CHCN	53	C ₆ H ₆	78
CH ₂ NH	29	HNCO ⁻	43	HC ₂ CHO	54	C ₇ H	85
HCO	29	c-C ₂ H ₄ O	44	SiCN	54	C ₈ H	97
HCO ⁺	29	CH ₃ CHO	44	SiNC	54	HC ₇ N	99
HN ₂ ⁺	29	CO ₂	44	CH ₃ CH ₂ CN	55	HC ₉ N	123
HOC ⁺	29	CO ₂ ⁺	44	C ₂ S	56	HC ₁₁ N	147
SiH	29	CS	44	C ₃ H ₄ O	56		

Fonte: www.astrochemistry.net

o átomo de nitrogênio como (ex. a acetone, CH₃CN). As moléculas orgânicas são assim chamadas pois constituem e participam ativamente de sistemas biológicos (orgânicos) sendo essenciais para a origem e manutenção dos mesmos.

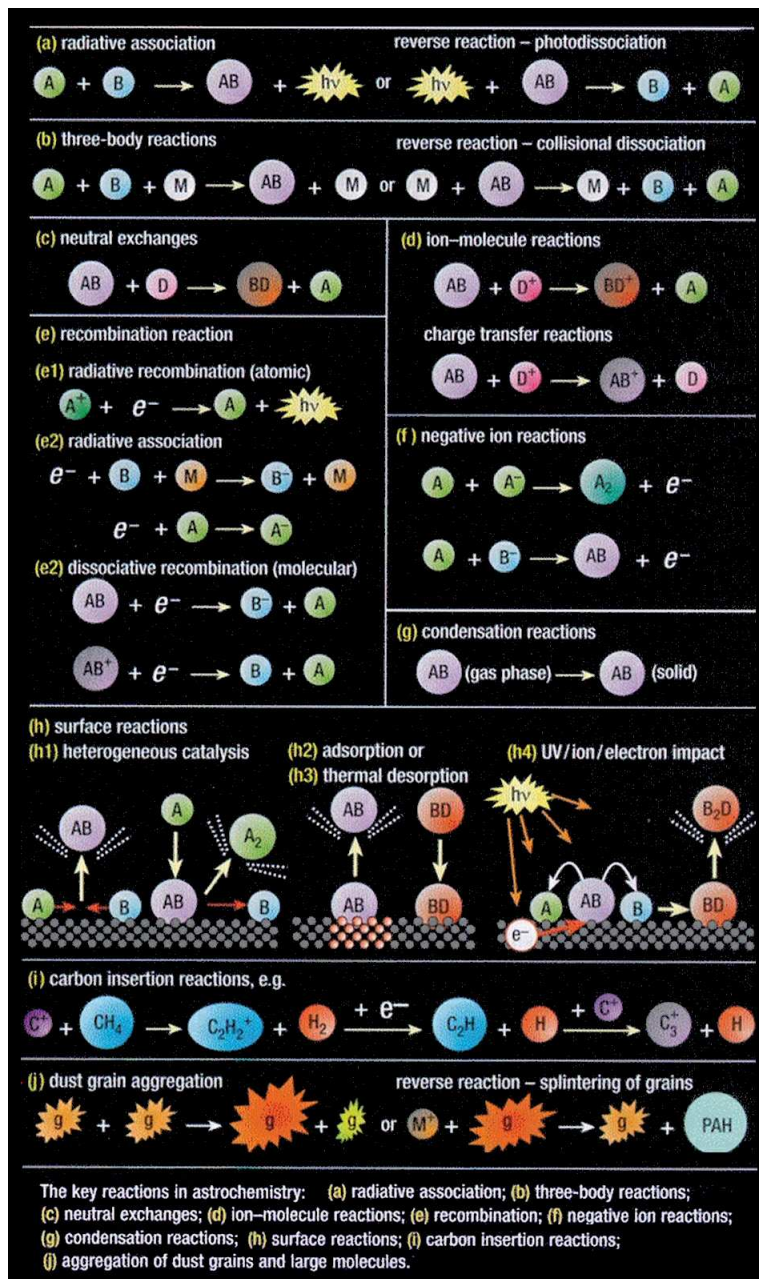


FIGURA 1.9: Principais tipos de reações químicas presentes em ambientes astrofísicos (Fraser et al. 2002).

Para justificar a presença das diferentes moléculas detectadas no espaço, diversos autores (Largo et al. 2004, Mendoza et al. 2004, Woon 2002, Ehrenfreund & Charnley 2000 e nas referências neles contidas) têm direcionado suas pesquisas na compreensão dos caminhos de reação ou nos diferentes mecanismos de produção de moléculas, envolvendo tanto reações nas fases gasosa quanto na superfície de grãos interestelares (fase gelo). Em seus

modelos químicos, diferentes fontes de energia são empregadas para iniciar ou sustentar uma determinada rota de reação. Por exemplo, fótons produzidos por fontes térmicas (radiação de corpo negro) ou não térmicas (choques, aceleração de partículas carregadas, etc.), raios cósmicos, colisões, etc. Na Figura 1.9 apresentamos os principais tipos de reações químicas previstas de ocorrerem em ambientes astrofísicos (Fraser et al. 2002).

Dentre as reações listadas na Figura 1.9 as reações ion-molécula são as mais eficientes para a formação de moléculas complexas (Woon et al 2002, Ehrenfreund & Charnley 2000; Herbst et al. 1986) pois, nessas reações praticamente não existe barreira de ativação entre os reagentes, favorecendo em muito a reação. A eficiência desse tipo de reação é aumentada na presença de uma superfície como nos mantos dos grãos interestelares (Woon et al 2002). Conseqüentemente um processo cíclico, envolvendo etapas em ambas as fases gelo e gás, seria a rota ideal para o aumento da complexidade molecular.

Como dito anteriormente, a presente tese de doutorado tem como objetivo principal investigar experimentalmente ácidos carboxílicos (fórmico e acético) e álcoois (metanol e etanol) na presença da radiação ionizante análoga as exibidas pelas regiões de formação estelar onde estes são detectados. Nas próximas seções apresentaremos detalhadamente algumas evidências observacionais concretas de detecções dessas quatro moléculas em regiões de formação estelar. Além disso, descreveremos alguns dos mecanismos de formação propostos na literatura envolvendo tanto a fase gasosa quanto diretamente na superfície dos grãos interestelares (mantos).

1.2.1 Ácido fórmico

Dentre as espécies orgânicas complexas já detectadas no espaço, o ácido fórmico (HCOOH) é de grande interesse. Esta molécula é o ácido orgânico mais simples e, na Terra, é um agente ativo nas picadas de formigas e de abelhas e, em plantas como a urtiga. Segundo Liu et al. (2002), estudos realizados sobre esta molécula são de extrema importância, já que o ácido fórmico apresenta elementos estruturais (ex. radical carboxílico, O-C=OH) também presentes muitas espécies biologicamente importantes como os aminoácidos.

As primeiras detecções do HCOOH interestelar foram reportadas na faixa das ondas de rádio por Zuckerman, Ball & Gottlieb (1971) e por Winnewisser & Churchwell (1975), ambas ao longo da região de Sgr B2. Desde então, uma série de buscas pelas transições ro-vibracionais da molécula de ácido fórmico foram iniciadas utilizando antenas de rádio individuais (Woods et al. 1983; Sutton et al. 1985; Turner 1991; Ziurys & McGonagle 1993) ao longo de duas regiões de formação estelar intensa: Sgr B2 e Orion KL. Nessa época, o HCOOH também foi detectado na nuvem escura L134 N (Irvine et al. 1990).

Recentemente Liu et al. (2001), numa busca utilizando um conjunto de antenas de rádio (radio interferômetro), encontraram diversas transições do ácido fórmico em outras regiões de formação estelar como, por exemplo, a região de W51. Além disso, limites superiores de abundância foram estimados para outras seis regiões. Alguns valores de densidade de coluna (abundância) determinada para a molécula de ácido fórmico em diferentes complexos moleculares associados a regiões de formação estelar podem ser vistos na Tabela 1.2.

TABELA 1.2: Densidade de coluna (abundância) do ácido fórmico em diversas regiões de formação estelar (Liu et al. 2001).

COLUMN DENSITY	
Source	N_{HCOOH} (10^{15} cm^{-2})
Orion compact ridge.....	1.9 (0.4)
Sgr B2(N)	11.0 (2.7)
W51e2	18.3 (1.6)
W51e1	17.7 (1.8)
W51d	13.4 (1.6)
W3(H ₂ O).....	<4.1
Sgr A-A	<5.8
G34.3+0.2	<7.7
DR 21(OH)	<3.9
NGC 7538 IRS 9.....	<7.1
NGC 7538 IRS 1.....	<4.5

Na Figura 1.10a apresentamos três imagens compostas de associações moleculares próximas a regiões de intensa formação estelar (Sgr B2, W51 e Orion KL) mostrando a presença do ácido fórmico. Em escala de cinza é exibido o contínuo em 87 Ghz e, sobreposto estão os contornos obtidos a partir da intensidade da transição ro-vibracional⁹ ($4_{1,4} - 3_{1,3}$) do HCOOH (adaptado de Liu et al. 2001). Algumas transições do ácido fórmico encontradas nos espectros rádio dessas regiões podem ser visto na Figura 1.10b, onde a abscissa representa a velocidade em relação ao padrão local de repouso (LSR) e na ordenada temos a intensidade em Jy/Beam¹⁰. Os números quânticos das transições do HCOOH também estão indicados nas figuras.

Além das nuvens moleculares associadas a regiões de formação estelar (Liu et al. 2001, 2002, Ohishi et al. 1992) e objetos protoestelares (Ehrenfreund & Shutte, 2000, Cazaux et al. 2003; Bottinelli et al. 2004), a molécula de ácido fórmico tem sido detectada em diversos cometas, como o Hale-Bopp (C/1995 O1), o Hyakutake (C/1996 B2), o Neat

⁹Transições envolvendo níveis de energia rotacionais e vibracionais.

¹⁰1 Jy (Jansky) = $10^{-26} \text{ W m}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$; Beam representa a largura da banda passante.

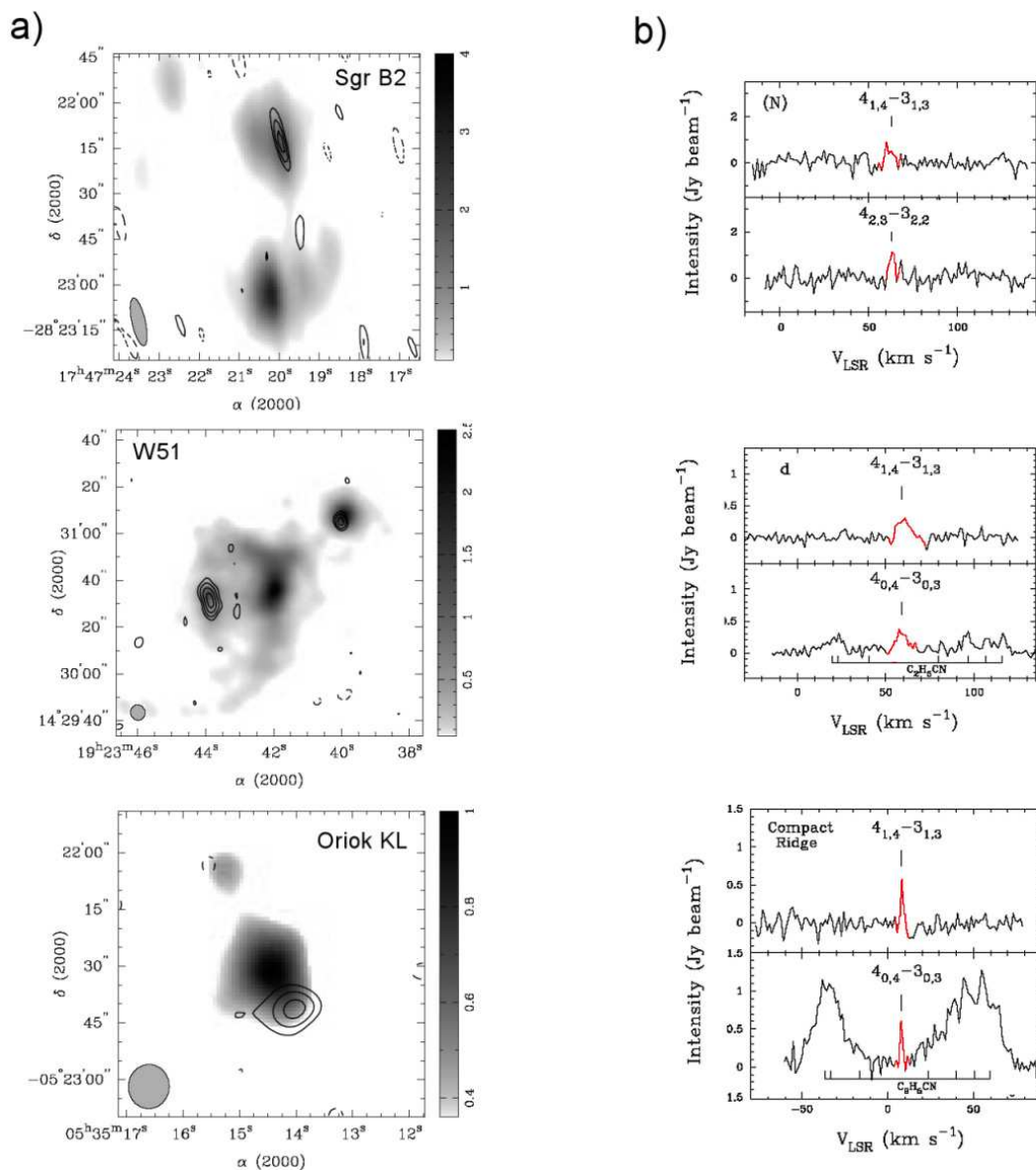


FIGURA 1.10: A) imagem composta da região de Sgr B2, W51 e Orion KL contendo a emissão do HCOOH (contornos) sobreposta a emissão contínua em 87 GHz. B) espectros observados dessas regiões exibindo diferentes transições do HCOOH. Ver detalhes no texto (Adaptado de Liu et al. 2001).

(C/2001 Q4) e o cometa Machholz (C/2004 Q2) (Crovisier & Bockelée-Morvan 1999, Crovisier 2004, Bockelée-Morvan D. et al 2000, Biver et al. 2005).

Briscoe & Moore (1993), reportaram a presença dos dois ácidos orgânicos mais simples em meteoritos do tipo condritos. A concentração em ppm (partes por milhão) para ambos, ácido fórmico e ácido acético, encontrada em diversos meteoritos pode ser vista

na Tabela 1.3. Esse estudo revelou que a concentração do ácido fórmico é cerca de duas vezes menor do que a do ácido acético nos meteoritos do tipo condritos.

TABELA 1.3: Concentração (em ppm) do ácido fórmico e ácido acético em diversos meteoritos do tipo condritos (Briscoe & Moore 1993.)

Chondrite	Formic Acid	Acetic Acid	Ratio
Murchison (CM2)	258.67	711.42	0.37
Allende (CV3)	133.25	217.44	0.61
Parnallee (LL3)	209.41	513.12	0.41
Leedey (L6)	166.83	289.37	0.58
Abee (E4)	152.31	256.77	0.59

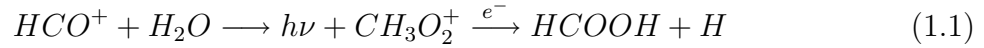
Bem recentemente, Kuan et al. (2003, 2004) detectaram o mais simples dos aminoácidos, a glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) nas nuvens moleculares associadas a regiões de formação estelar SgrB2, Orion KL e W51, onde algumas de suas moléculas precursoras como a amônia (NH_3), o ácido fórmico e o ácido acético também foram detectadas (Liu et al. 2001, Turner 1991 and Sutton et al. 1985). Esse tipo de detecção reforça a importância dos estudos sobre a sobrevivência dos ácidos simples nas regiões de intensos campos de radiação, uma vez que moléculas biológicas contendo o grupo carboxílico (COOH), como os aminoácidos, possivelmente seriam uns de seus produtos.

Mecanismos de formação

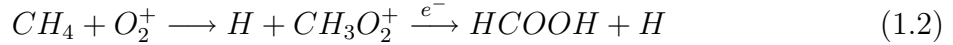
Atualmente, acredita-se que o ácido fórmico teria caminhos de reação bem determinados envolvendo tanto a fase sólida (mantos congelados sobre os grãos interestelares) quanto na fase gasosa. A formação do HCOOH na superfície congeladas de grãos interestelares via inserção de H e O na molécula de CO foi sugerida experimental e teoricamente por Tielens & Hagen (1982), Allamandola & Sandford (1990) e Charley (1995). Observações recentes de ácidos orgânicos nos espectros dos gelos circunstelares das fontes NGC 7538 e W33A tornaram essa rota um mecanismo possível para a formação do ácido fórmico (Schutte et al. 1999, e referencias nele contidas). Devido à constante presença da radiação ionizante nesses meios, a evaporação dos grãos teria como consequência a liberação do HCOOH (e diversas outras moléculas) para a fase gasosa onde seria então, detectado a partir de suas transições ro-vibracionais em comprimentos de ondas milimétricos (ex. Liu et al 2001, 2002). Um outro mecanismo sugerido para evaporação dos mantos seria o provocado por ondas choque devido ao encontro de um gás quente e rápido com uma nuvem mais densa (Millar & Hatchell 1998).

Segundo Leung, Herbst & Huebner (1984) e Herbst (1995), as reações do tipo ion-molécula

seguidas por recombinação dissociativa com elétrons livres presentes na região,



e



seriam duas possíveis rotas para formação do HCOOH diretamente na fase gasosa. Irvine et al. (1990) indicaram que a segunda reação, envolvendo CH₄ e O₂⁺, poderia justificar a abundância de HCOOH na nuvem escura L134 N.

Apesar dos possíveis caminhos de formação em ambas as fases (sólida ou gasosa), Ehrenfreund et al (2001) mostraram que o ácido fórmico é muito mais abundante na fase gelo, tanto em gelos interestelares quanto no material cometário, do que no gás interestelar derivando uma razão gelo/gás $\sim 10^4$. Este resultado levantaria uma questão interessante sobre a baixa sobrevivência desta molécula na fase gasosa, ressaltando a necessidade de realização de experimentos sobre essa natureza.

Sorrell (2001) propôs que o bombardeamento por fótons UV em gelos de H₂O e CO seria suficiente para formação do radical carboxílico na superfície de gelos interestelares. Mendoza et al. (2004) mostraram, a partir de cálculos quânticos, que o radical carboxílico (COOH) também poderia ser produzido sobre superfícies contendo moléculas de grafite, a partir de moléculas de CO e H₂O adsorvidas.

A fotodissociação do ácido fórmico tem sido estudada experimentalmente e teoricamente na região do ultravioleta de vácuo (VUV) (Su et al. 2000; Tabayashi et al. 1999; Schwell et al. 2002). Entretanto, uma vez que cerca de 20% do ácido fórmico sobrevive à radiação VUV, os resultados desses experimentos não justificam a grande discrepância entre as abundâncias observadas entre as fases sólida e gasosa em fontes astronômicas. Apesar de alguns poucos estudos de fotoabsorção na faixa dos raios-X (Ishii & Hicthcock 1987; Prince et al. 2003) desconhecemos estudos sobre a fotodestruição do ácido fórmico na faixa dos raios-X moles. A questão sobre as abundâncias relativas do HCOOH na fase gelo e na fase gasosa ainda está em aberto (Ehrenfreund et al. 2001). O presente trabalho tem como um de seus objetivos elucidar essa questão.

1.2.2 Ácido acético

Assim como o ácido fórmico, o ácido acético (CH₃COOH) tem sido observado em diversos ambientes astroquímicos como, por exemplo, nas condensações moleculares quentes (hot molecular cores - HMCs) associadas as regiões de formação estelar (Remijan et al. 2002, 2003, 2004; Cazaux et al. 2003; Mehringer et al. 1997; Wotten et al. 1992 and Wlodarczak

& Demaiso 1988), em cometas (Crovisier et al. 1999, 2004) e em meteoritos (Briscoe & Moore 1993). Alguns valores de densidade de coluna (abundância) determinados para a molécula de ácido acético em diferentes complexos moleculares associados a regiões de formação estelar podem ser vistos na Tabela 1.4 (adaptado de Remijan et al. 2003).

TABELA 1.4: Densidade de coluna do ácido acético em diversas regiões de formação estelar (adaptado de Remijan et al. 2003).

COLUMN DENSITIES	
Source	$N_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ ($\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)
High-Mass Star-forming Regions	
W3(H ₂ O)	<0.66–0.93
W3(OH).....	<0.44
Orion hot core.....	<1.91
Orion compact ridge	<0.35
M17-SW	<0.56
G34.3+0.2	0.77–1.64
W49 A.....	<0.36
Sgr B2(N-LMH)	6.10 ^a
W51e2.....	17.5 ^a
Low-Mass Star-forming Regions	
L1448-C.....	<0.04
NGC 1333 IRAS4.....	<0.42
NGC 2024 FIR5	<0.53
IRAS 16293–2422	<1.97
Serpens SMM 1.....	<0.30

^a Remijan et al. 2002.

Na Figura 1.11a apresentamos três imagens compostas de associações moleculares próximas a regiões de intensa formação estelar (Sgr B2N, W51 e1/e2 e G34.3+0.2) mostrando a presença do ácido acético. Em escala de cinza é exibido o contínuo em rádio e sobreposto estão os contornos obtidos a partir da intensidade da transição ro-vibracional do CH₃COOH (adaptado de Mehringer et al. 1997 (Sgr B2N); Remijan et al. 2002 (W51 e1/e2); Remijan et al. 2003 (G34.3+0.2)). Algumas transições do ácido acético encontradas nos espectros rádio dessas regiões podem ser visto na Figura 1.11b, onde a abscissa representa a velocidade em relação ao padrão local de repouso (LSR) e na ordenada temos a intensidade em Jy/Beam. Os números quânticos das transições do CH₃COOH também estão indicados nas figuras.

A busca pelo CH₃COOH interestelar tem grande relevância biológica pois em experimentos de laboratório o mais simples dos aminoácidos, a glicina, é produzida a partir de reações envolvendo o ácido acético com o ion NH₂⁺. Dessa forma, regiões interestelares que apresentam o ácido acético seriam boas candidatas a conterem também a glicina. Além disso, o CH₃COOH também é importante para os estudos astroquímicos devido à presença da estrutura C-C-O. e moléculas interestelares com essa estrutura parecem ter formação menos favorecida do que as que apresentam estrutura do tipo C-O-C (Millar et al. 1988).

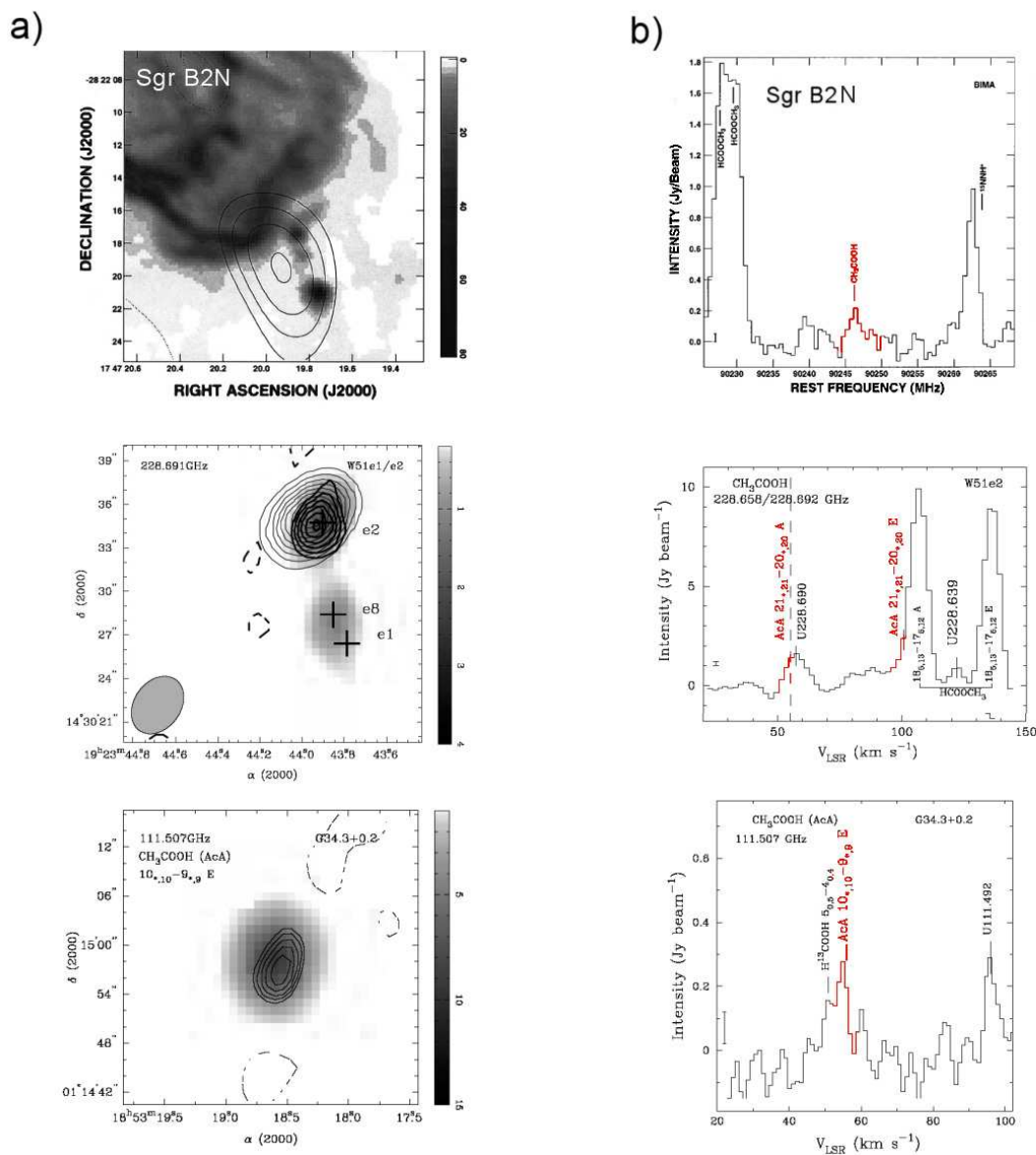


FIGURA 1.11: a) imagem composta das regiões de Sgr B2N, W51 e1/e2 e G34.3+0.2 exibindo a emissão do CH_3COOH (contornos) sobreposta a emissão contínua em rádio (escala de cinza). b) espectros observados dessas regiões exibindo transições do CH_3COOH . Ver detalhes no texto (adaptado de Mehringer et al. 1997 (Sgr B2N); Remijan et al. 2002 (W51 e1/e2); Remijan et al. 2003 (G34.3+0.2)).

Este fato fica bastante evidente quando, por exemplo, comparamos a abundância do ácido acético com a de seus isômeros, como veremos adiante.

Mecanismos de formação

Como muitas das moléculas interestelares, a formação do ácido acético é prevista tanto na fase gasosa quanto na superfície dos grãos interestelares. Huntress & Mitchell (1979) propuseram o seguinte mecanismo de reação na fase gasosa



Segundo Ehrenfreund & Charnley (2000), um outro mecanismo possível na fase gasosa envolveria uma reação entre moléculas de metanol protonado ($CH_3OH_2^+$) e o próprio ácido fórmico, recém evaporadas da fase gelo. Segundo Remijan et al. (2002), o ácido fórmico evaporado da superfície dos grãos teria um papel fundamental (como uma semente) para os ácido mais complexos. Nesse contexto, o ácido acético poderia ser produzido diretamente na fase gasosa através de reações do tipo



Dessa forma, regiões que apresentam HCOOH também seriam boas candidatas para conterem o ácido acético.

Sorrel (2001) ressaltou que a adsorção continua das espécies H, O, OH, H₂O, CH₄, NH₃ e CO em grãos interestelares, na presença da radiação UV estelar desencadearia uma série de reações químicas na superfície dos grãos, cuja consequência seria a produção de diversas moléculas complexas, entre elas o CH₃COOH. Além disso, segundo Remijan et al. (2002) esse tipo de reação na superfície dos grãos certamente teria um papel importante na formação do ácido acético uma vez que esta molécula está presente nas mesmas regiões interestelares que outras moléculas também previstas de se formarem nas superfícies dos grãos.

Além do ácido acético, seus dois isômeros também têm sido detectados nas HMCs associadas a regiões de formação estelar: o formiato de metila (HCOOCH₃) e o glicol-aldeído (CH₂OHCHO). Hollis et al. (2001) determinaram a densidade de coluna de ambos os isômeros na região de Sgr B2 (LMH) próximo ao centro galáctico. Suas abundâncias relativas mostraram-se bem distintas, cerca de 1:26:0.5 (CH₃COOH:HCOOCH₃:CH₂OHCHO). Estes valores possivelmente refletiriam diferenças significativas nas eficiências das reações de formação destas moléculas e/ou ainda na estabilidade das mesmas à fortes campos de radiação ionizante.

Remijan et al. (2004), propuseram que a presença do CH₃COOH parece ser mais evidente em HMCs que contem moléculas ricas em N e O, bem misturadas, apesar do ácido acético não conter o átomo de N. Se isto for provado, será um vínculo importante na formação do CH₃COOH e possivelmente em outras moléculas orgânicas estruturalmente similares.

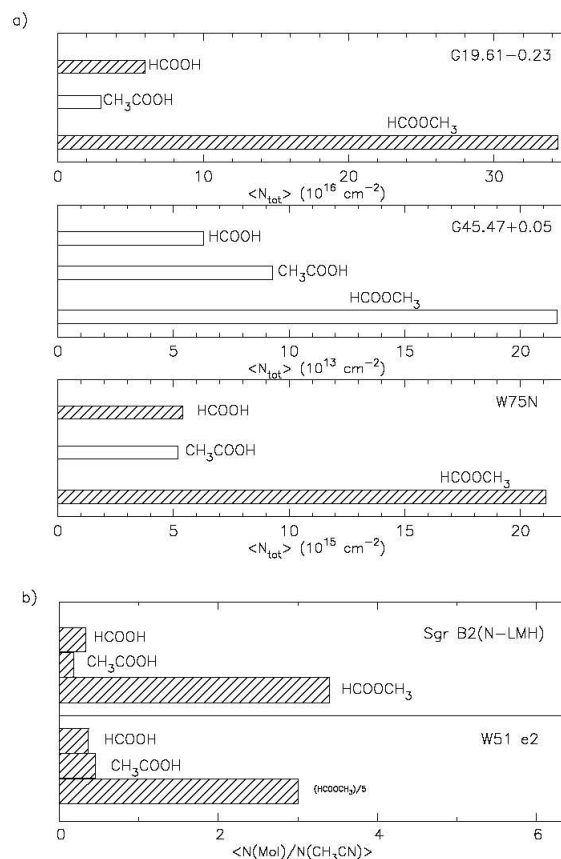


FIGURA 1.12: Comparação dos valores de (a) densidade de coluna média e da (b) abundância relativa à acetonitrila (CH_3CN) entre as moléculas de ácido fórmico (HCOOH), ácido acético (CH_3COOH) e formiato de metila (HCOOCH_3). As barras brancas indicam valores superiores de abundância (adaptado de Remijan et al. 2004).

Um outro ponto interessante é que apesar de terem estruturas moleculares e caminhos de formação distintos, a acetonitrila (CH_3CN), a propanonitrila ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$) e o ácido acético apresentem abundâncias similares na região de W51.

Na Figura 1.12a apresentamos uma comparação entre as abundâncias do ácido acético, seu principal isômero o formiato de metila e o ácido fórmico em cinco regiões de formação estelar, G12.61-023, G45.47+0.05, W75N, Sgr B2 (N-LMH) e W51 e2. Nos painéis inferiores (Figura 1.12b) os valores densidade apresentados são em relação a molécula de acetonitrila (CH_3CN), também encontrada nesses ambientes. As barras brancas indicam valores superiores de abundância (adaptado de Remijan et al. 2004).

Muitos autores estudaram experimentalmente e teoricamente a fotodissociação do ácido acético na região do UV (Bernstein et al. 2004; Maçôas et al. 2004, Fang et al. 2002; Naik et al. 2001; Hunnicutt et al. 1989; Blake & Jackson 1969). Entretanto, apesar de

poucos estudos sobre a fotoabsorção na faixa dos raios X (Robin et al. 1988, e referências nele contidas) desconhecemos estudos sobre a sobrevivência do ácido acético, bem como, sobre os caminhos de fotodissociação na presença de fótons na faixa dos raios X moles.

1.2.3 Metanol

A molécula de metanol (CH_3OH), o álcool mais simples, é uma das moléculas mais detectadas no meio interestelar e em regiões de formação estelar. Atualmente existem no mínimo cerca de seis catálogos contendo espectros de regiões de formação estelar exibindo linhas do metanol na faixa de GHz (ex. Schutte et al. 1993; Caswell et al. 1995; Walsh et al. 1997; Slysh et al. 1999; Szymczak, Hrynek, & Kus 2000). Em muitos dos textos encontrados na literatura, a emissão maser do metanol é a sua principal fonte de detecção.

O CH_3OH é amplamente observado tanto na fase gasosa quanto na fase condensada (gelos interestelares) em diferentes regiões astrofísicas, como por exemplo em nuvens moleculares densas (Irvine, Goldsmith & Hjalmarson 1987; Tielens & Alamandola 1987), nuvens moleculares associadas a regiões de formação estelar (Remijan et al 2004, De Buizer et al. 2000; Menten 1991; Norris et al. 1993, Caswell et al. 1993 e referências nele contidas), meios circumstelares e proto-estelares (Schutte 1999; Keane et al. 2001; Goldsmith et al. 1999; Pontoppidan et al. 2003, 2004; Grim et al. 1991) e em cometas (Mumma et al. 2001; Bockelee-Morvan et al. 1994; Crovisier & Bockelee-Morvan 1999 e referências neles contidas)

Pei et al. (2000) derivaram uma densidade de coluna total de cerca de $4.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ e um valor de abundância relativa ao H_2 de $\sim 4 \times 10^{-8}$ na região central de Sgr B2N-LMH. Entretanto, sua a abundância relativa ao H_2 na fase gasosa pode atingir valores desde 10^{-9} , em nuvens escuras frias (Friberg et al. 1988), até valores elevados como 10^{-7} - 10^{-6} em HMCs associadas regiões de formação estelar intensa (Menten et al. 1988) e regiões HII ultracompactas (Churchwell 1990).

Atualmente acredita-se que as mais altas abundâncias do metanol em fase gasosa são encontradas em regiões onde os mantos dos grãos sofreram processos de evaporação recentes (Charnley et al 1995). Segundo Millar, Herbst & Charnley (1991), os processos de formação diretamente na fase gasosa não seriam suficientes para justificar as abundâncias observadas da ordem de 10^{-7} ou mais e, as reações nas superfícies dos grãos são necessárias.

Na Figura 1.13 apresentamos três imagens compostas das regiões de formação estelar G19.61-0.23, G45.47+0.05 e Orion KL exibindo a emissão do CH_3OH (contornos) sobreposta a emissão contínua em rádio (escala de cinza), adaptados de Remijan et al. 2004

(G19.61-0.23 e G45.47+0.05); Remijan et al. 2003 (Orion KL). Os respectivos espectros exibindo transições ro-vibracionais do metanol podem ser vista ao lado de cada imagem.

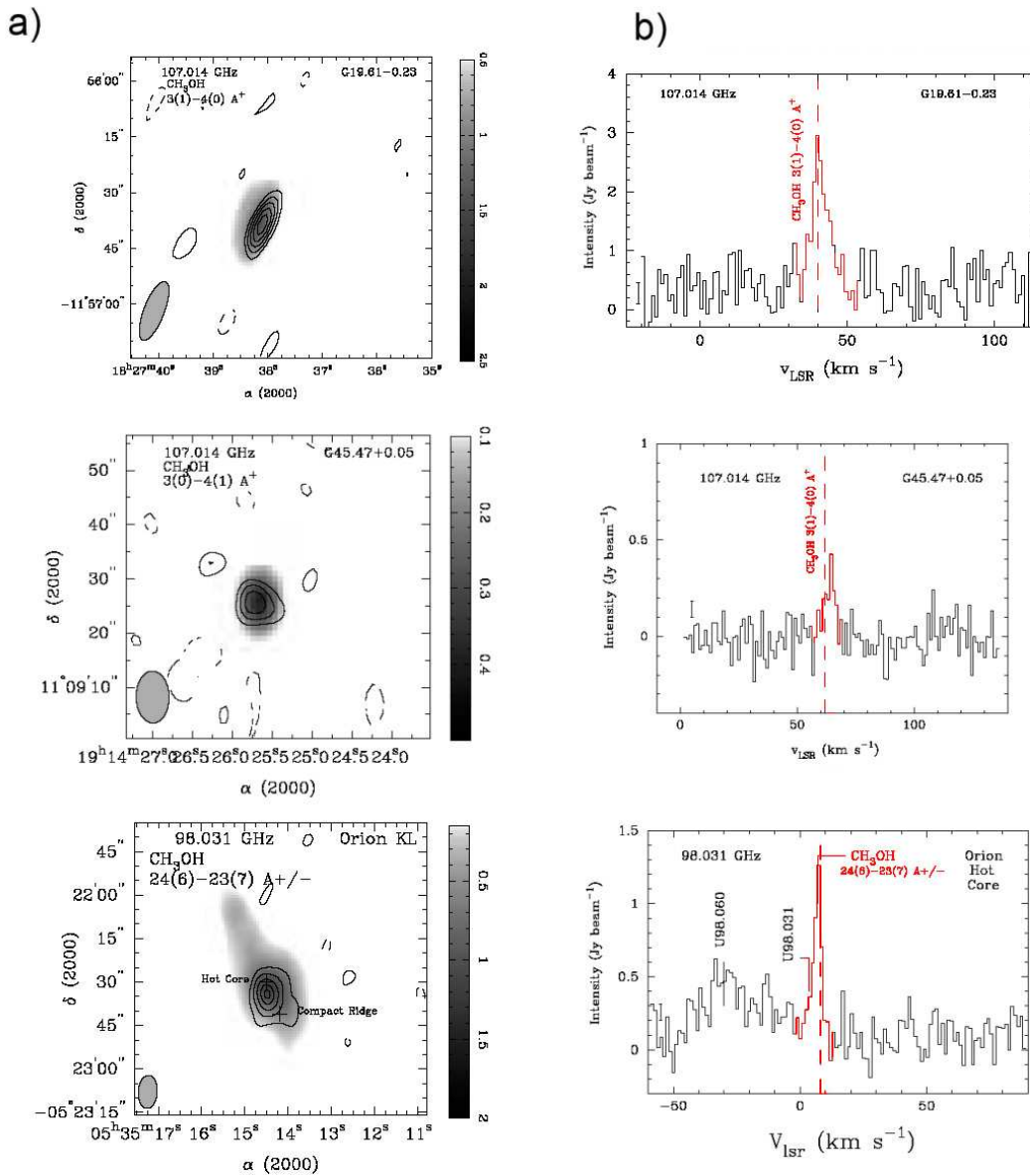
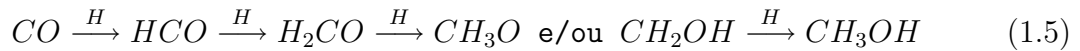


FIGURA 1.13: A) imagens compostas das regiões de formação estelar G19.61-0.23, G45.47+0.05 e Orion KL exibindo a emissão do CH₃OH (contornos) sobreposta a emissão contínua em rádio (escala de cinza). B) espectros observados dessas regiões exibindo transições do metanol. Ver detalhes no texto (adaptado de Remijan et al. 2004 (G19.61-0.23 e G45.47+0.05); Remijan et al. 2003 (Orion KL)).

Mecanismos de formação

Desde sua descoberta no meio interestelar, a formação do metanol tem sido estudada tanto teoricamente quanto experimentalmente. Reações diretamente na fase gasosa (Shalabiea & Greemberg 1994) e fotólise UV em gelos de H₂O+CO (Allamandola, Sanfornrd & Valero 1988; Shuttle et al. 1996) demonstram que apesar de produzirem metanol, são insuficientes para explicar as abundâncias detectadas nos gelos interestelares. Experimentos com bombardeio de prótons em gelos de H₂O+CO (Hudson & Moore 1999) demonstraram uma produção metanol de cerca de 12%, que apesar de pouco significativa poderia dar conta, numa escala de tempo de bilhões de anos, da produção de metanol em núcleos cometários.

Segundo os modelos teóricos propostos por Tielens & Whittet (1997) e Charnley, Tielens & Rodgers (1997), a hidrogenação sucessiva do CO presente na superfície dos gelos interestelares



resultaria na produção de moléculas mais complexas como o metanol. Inspirados nesses modelos, Hudson & Moore (1999) realizaram experimentos de bombardeio de prótons de 0.8 MeV em gelos de H₂O+CO. Os autores encontraram uma correlação inversa entre a quantidade de H₂O inicialmente presente no gelo com a produção de Metanol. Para reações do tipo



os autores encontraram uma taxa de produção de cerca 12% para gelos com razão H₂O:CO de 5:1.

Num trabalho anterior, Moore & Hudson (1998) mostraram que o CH₃OH também poderia ser produzido a partir do bombardeio de gelos de H₂O+CH₄ com eficiência da ordem de 15%. Entretanto, apesar da produção de metanol em gelos ricos em metano ser ligeiramente superior quando comparada aos gelos ricos em CO, a molécula de CO apresenta uma abundância muito maior nos gelos interestelares e cometários do que o CH₄, conseqüentemente dominando sua produção.

Recentemente, Watanabe & Kouchi (2002) realizaram uma nova série de experimentos de bombardeio com átomos frios de H em gelos de H₂O+CO. Os resultados encontrados mostraram uma forte correlação entre a quantidade de CH₃OH produzida e taxa de prótons incidentes, atingindo rendimentos de cerca de até 17% para uma dose de prótons de $4 \times 10^{18} \text{ H}^+/\text{cm}^2$.

Muitos autores estudaram experimentalmente e teoricamente a fotodissociação do metanol na região do UV (Shi et al. 2002; Tang et al. 2002, Zvilopulo 2005). Entretanto, apesar

de poucos estudos sobre a fotoabsorção na faixa dos raios-X (Ishii & Hitchcock 1988; Prince et al. 2003; Burton et al. 1992) desconhecemos estudos sobre a sobrevivência do CH_3OH , bem como, sobre os caminhos de fotodissociação na presença de fótons na faixa dos raios X moles.

1.2.4 Etanol

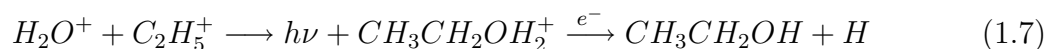
A molécula de etanol ou álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) é o segundo álcool mais simples e, apesar de menos abundante do que o metanol, também tem sido observado em diversas fontes astronômicas. Além presença em diversas regiões associadas à formação estelar como, por exemplo, Orion KL (Turner 1989, 1991; Ohishi et al. 1995; Schilke et al. 1997), Sgr A (Minh et al. 1992), Sgr B2 (Zuckerman et al. 1975; Nummelin et al. 2000, Irvine et al. 1987), W3(OH)(Zuckerman et al. 1975), W51 (Millar et al.1988), G34.3+0.2 (Snyder 1996) and G34.3+0.15 (MacDonald et al. 1996; Millar, Macdonald & Habing 1995). O etanol também faz parte do inventário orgânico detectado de muitos cometas como, por exemplo, o cometa Hale-Bopp (C/1995 O1) (Crovisier et al. 2004, Crovisier & Bockelée-Morvan 1999).

Segundo MacDonald et al. (1996), a região G34+0.15 tem apresentado o maior valor de densidade de coluna já detectado para esta molécula, cerca de $2 \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e com uma abundância em relação ao H_2 de $\sim 10^{-8}$.

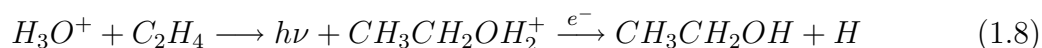
Na Figura 1.14 apresentamos algumas transições do etanol em espectros observados de diferentes nuvens moleculares associadas a regiões de formação estelar (Zuckerman et al. 1975 (Sgr B2); Minh et al. 1992 (Sgr A); Millar et al. 1988 (W51M) e Mehringer & Snyder 1996 (G34.3+0.2)).

Mecanismos de formação

Herbst & Leung (1986) sugeriram a seguinte reação como caminho de formação para o etanol diretamente na fase gasosa.



Millar et al. (1991) e Charnley et al. (1992) propuseram um caminho alternativo de formação para o etanol envolvendo reações com o íon da água protonada nos mantos dos grãos interestelares:



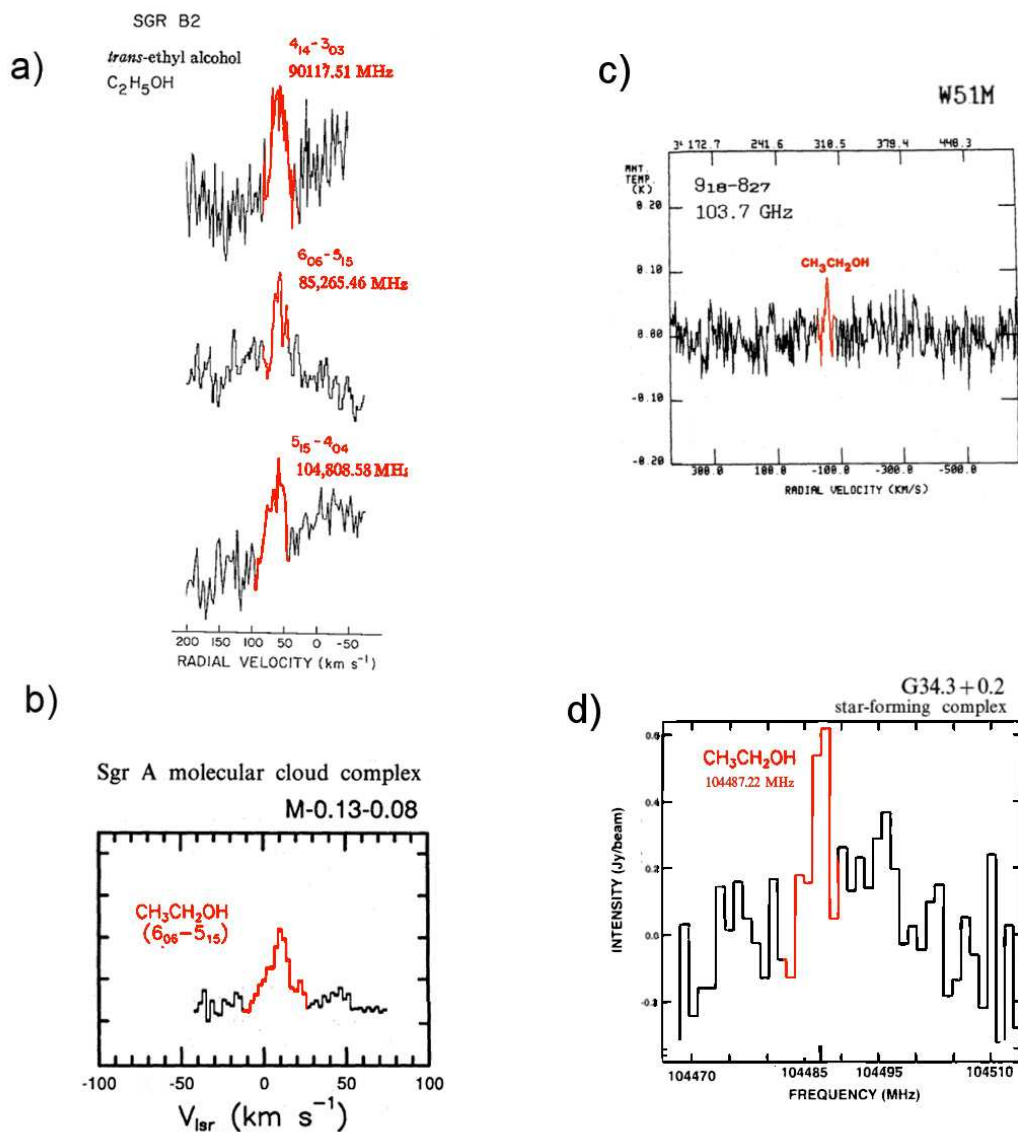


FIGURA 1.14: Espectros observados de diferentes nuvens moleculares associadas a regiões de formação estelar exibindo transições do etanol. Adaptado de Zuckerman et al. 1975 (Sgr B2), Minh et al. 1992 (Sgr A), Millar et al. 1988 (W51M) e Mehringer & Snyder 1996 (G34.3+0.2).

Em ambos os cenários a molécula precursora $CH_3CH_2OH_2^+$, após uma recombinação dissociativa com um elétron, resultaria na produção de etanol com a liberação de um átomo de hidrogênio.

Caseli, Hasegawa & Herbst (1993) sugeriram que inicialmente a molécula de etanol seria formada na superfície dos grãos (mantos) dentro de nuvens moleculares e com o início

da formação estelar os mantos seriam expostos a grandes doses de radiação e pressão resultando em sua evaporação. Conseqüentemente, o material presente nos mantos seria liberados para fase gasosa aumentando consideravelmente a densidade de coluna do etanol na região, além de outras moléculas também formadas na fase gelo.

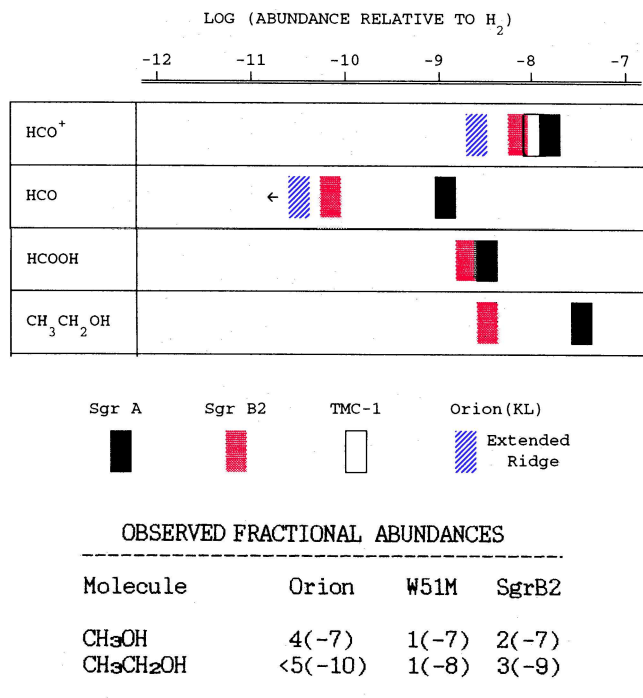


FIGURA 1.15: Comparação entre a abundância relativa do etanol em função do H₂ com diversas outras moléculas deste estudo em diferentes regiões de formação estelar. Ver detalhes no texto. (adaptado de Minh et al. 1992 (diagrama) e Millar et al. 1988 (tabela)).

Na Figura 1.15 apresentamos uma comparação entre a abundância do etanol, metanol e ácido fórmico em cinco regiões de formação estelar: Sgr A, Sgr B2, TMC-1, Orion KL e W51M. No diagrama superior são apresentados valores de abundância relativa em função da molécula de H₂. Além dos valores para o etanol e ácido fórmico, também são apresentados as abundâncias relativas dos radicais HCO e HCO⁺. Estes radicais, além de participarem de inúmeras reações no meio interestelar (Herbst & Leung 1986), são encontrados entre os fragmentos oriundos da fotodissociação das moléculas investigadas no presente estudo, como sera visto detalhadamente no Capítulo 4. Na tabela, os parênteses apresentados indicam a potência de 10 (adaptado de Millar et al. 1988). Segundo Millar et al. (1988), a abundância de metanol é, em geral, cerca de duas ordens de grandeza maior do que a abundância do etanol.

Charnley et al. (1995) ressaltaram que reações nos mantos de grãos seriam a principal

rota para formação de álcoois, éteres e ésteres. Tais reações geralmente possuem barreira de ativação mas devido ao tunelamento quântico promovido pela presença da superfície essas reações seriam favorecidas nos mantos dos grãos (Tielens & Hagen 1982, Tielens 1992).

A fotoionização e a fotodissociação do etanol tem sido estudada experimentalmente e teoricamente na região do ultravioleta de vácuo (Itakura et al. 2003; Xu et al. 1999; Feng & Brion 2002 e referências nele contidas). Entretanto, apesar de alguns poucos estudos de fotoabsorção na faixa dos raios-X (Hitchcock 1992, não publicado) desconhecemos estudos sobre sua fotoionização e fotodestruição nessa faixa de energia.