

Aula 10 – Orbitais Moleculares e outros aspectos da Formação das moléculas de H_2 , de H_2O e de PAH's no espaço.

1. Introdução

Até aqui, já estudamos a constituição e a evolução químicas de diversos ambientes astrofísicos, além do modo como o campo de radiação e outros fatores afetam as taxas de produção de novas espécies químicas. Nesta aula nos voltamos para três reações específicas, ou três grupos de reações, as produções de hidrogênio molecular (H_2), de água (H_2O) e de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH's) nesses mesmos ambientes. Para isso, talvez seja útil discutirmos alguns termos importantes para a Química Quântica e a Física Molecular, algo como um pequeno glossário geral:

- Molécula: segundo a IUPAC, ¹ uma molécula é uma entidade eletricamente neutra constituída por mais de um átomo. Rigorosamente, ela corresponde a uma depressão na superfície de energia potencial que seja profunda o suficiente para confinar ao menos um estado vibracional.
- Orbitais moleculares: resultam da combinação dos orbitais atômicos (AO) de cada um dos átomos que compõem uma molécula, segundo proposto por Roothaan (1951), um dos principais autores da teoria dos Orbitais Moleculares (MO). A rigor, cada orbital molecular nada mais é que fuma função matemática obtida pela soma algébrica de funções AO (cf. Figura 1), as quais são derivadas dos orbitais do átomo de hidrogênio.

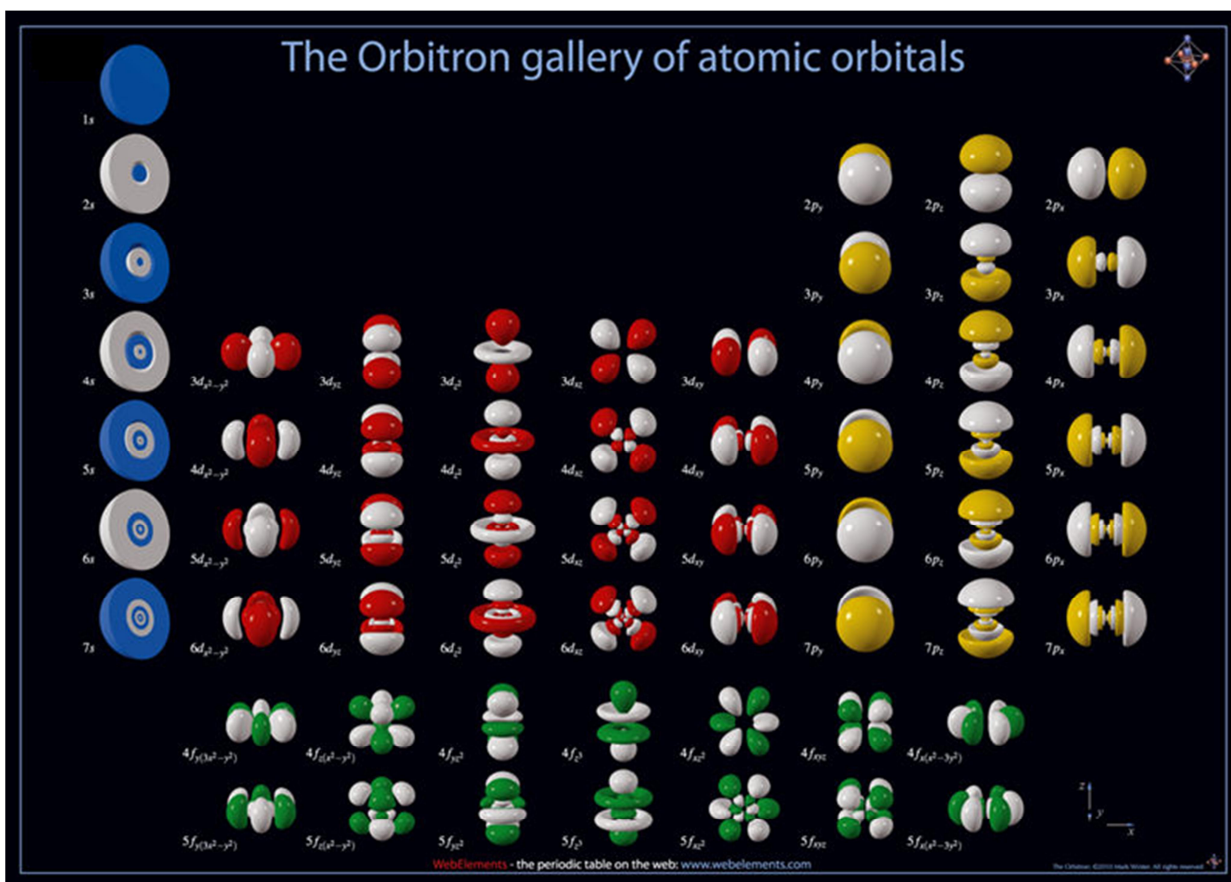


Figura 1: Representação gráfica da forma dos orbitais atômicos, disposta de modo a dar uma ideia qual seria a forma do último orbital ocupado por átomos de mesma família ou período na tabela periódica. Formas exatas para o átomo de H.
 Fonte: Portal *The Orbitron*, 2006.

Vale notar aqui que a teoria MO é apenas o modelo mais aceito e amplamente difundido para a explicação da estrutura molecular, o que não exclui a existência de modelos alternativos para explicar ligações químicas e a sua maior validade em alguns contextos específicos.

- iii. Orbitais ligantes: assim são chamados todos os orbitais moleculares cuja energia é mais baixa que a dos orbitais atômicos empregados na operação matemática que os gerou.
- iv. Orbitais antiligantes: o conceito oposto ao dos orbitais ligantes, ou podemos também dizer que a densidade eletrônica é menor na região entre os núcleos que fora dela.

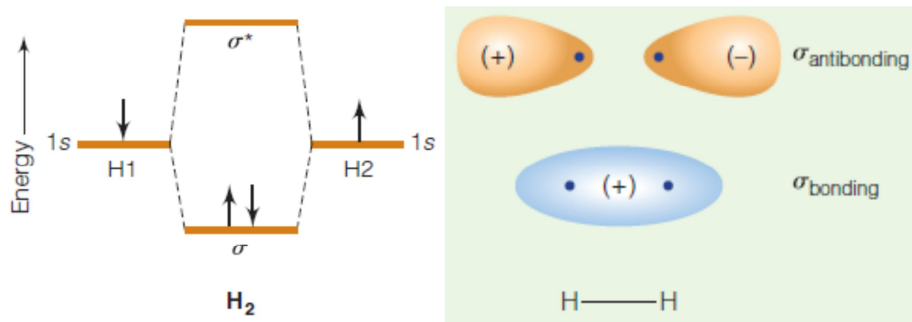


Figura 2: Exemplo qualitativo de descrição MO, para molécula de H₂, ilustrando: à esquerda, diagrama de energia de orbitais, diferenciando os orbitais atômicos (1s) dos moleculares ligantes (σ) e antiligantes (σ^*); à direita, disposição dos orbitais σ e σ^* na molécula. Fonte: Ball *et al.*, 2015.

- v. HOMO: Sigla em inglês para Orbital Molecular Ocupado de mais Alta energia.
 - vi. LUMO: Sigla em inglês para Orbital Molecular Desocupado de mais Baixa energia.
- Os orbitais representados na Figura 2 também ilustram as definições de HOMO (σ) e LUMO (σ^*), que nesse caso são também os únicos.

2. Hidrogênio

Estrutura

A molécula de H₂ é a mais simples molécula homonuclear tem sua estrutura eletrônica bem caracterizada na literatura, de modo que nos servirá de modelo para os casos restantes. Inclusive, ao se apresentar um exemplo típico de formação de uma ligação química via MO é natural H₂ ser utilizado como exemplo, de modo que já temos o seu diagrama de orbitais moleculares ilustrado na seção introdutória desta aula. Vejamos algo mais:

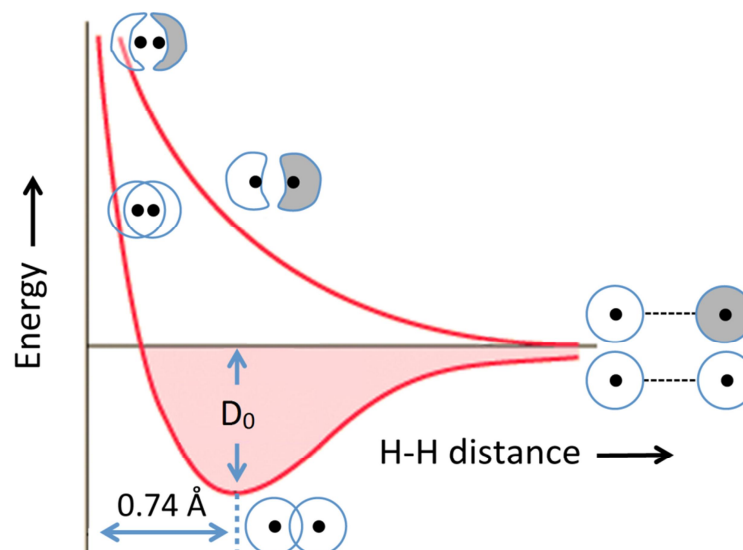


Figura 3: Energia em função da distancia para os orbitais ligante e antiligante da molécula de H₂. Fonte: http://en.wikibooks.org/wiki/Introduction_to_Inorganic_Chemistry/Molecular_Orbital_Theory (adaptado)

A energia que precisa ser absorvida por uma molécula diatômica que se encontra em seu estado de mais baixa energia para dissociar-se recebe o nome de energia de dissociação, e o símbolo D_0 na Espectroscopia, conforme indicado na Figura 3 acima. Para o H₂, o valor de D_0 é de aproximadamente 4,45 eV (Balakrishnan *et al.*, 1992). Também indicada na mesma figura está a distancia interatômica de equilíbrio, neste caso 74 pm.

Formação

• Fase Gás

"A principal reação é a combinação de dois átomos de hidrogênio para formar uma molécula de hidrogênio. No entanto, quando os químicos derivaram a taxa esperada desta reação em fase gasosa no espaço sideral, o resultado é muito baixo para dar conta das quantidades reais de hidrogênio presente no universo." Williams (1998) em *Newsline*

Para haver a formação de uma molécula de H₂ em fase gasosa, é preciso primeiramente que ocorra a colisão entre dois átomos de H, para a qual há de se levar em conta os parâmetros cinéticos já estudados neste curso. Assim, levando-se em conta a baixa seção de choque de 2 átomos de H (dado que é elemento de menor raio atômico), a relativamente baixa fração de colisão em que os átomos encontrem-se na velocidade relativa adequada, e ainda a necessidade de os spins eletrônicos serem de sinais opostos (Cf. Figura 1), percebe-se que a cinética de formação de H₂ em fase gasosa é bastante desfavorecida, apesar da alta concentração de hidrogênio atômico em quaisquer ambientes astrofísicos.

Há ainda uma dificuldade a mais. A colisão simples entre dois átomos pode resultar numa nova ligação química, mas a nova molécula tem ainda a energia da nova ligação e dissociará imediatamente a menos que a energia seja removida. Uma forma óbvia para remover a energia de formação da ligação é para emití-la como radiação, seja como fótons visíveis ou uma cascata de fótons infravermelhos e de microondas descendo por todos os níveis de energia vibracional e rotacional da molécula até que finalmente esta chega ao estado fundamental (mais baixa energia). O resultado é uma molécula radiativamente estabilizada.

Isso não pode acontecer com H₂, porque não há transições de dipolo de infravermelho / microondas permitidas e, portanto, nenhuma maneira para que dois átomos de H a colidir e formem H₂ radiativamente estabilizado.

• Em grãos de poeira

Por razões apontadas acima, a fonte primária de H₂ no meio interestelar (ISM), como indicado na Figura 4, é a associação de dois átomos de H na superfície de um grão de poeira, com o grão absorvendo a energia de formação da ligação. A molécula de H₂ estabilizada, uma vez formada, em seguida é desorvida da superfície para o ISM.



Figura 4: Representação esquemática da adsorção química da molécula H₂, dando lugar a dois átomos de H. Fonte: <http://astronomy.swin.edu.au/cms/cpg15x/albums/userpics/dustgrain3a.jpg> (com adaptações)

Para explicar a abundancia de H₂, torna-se importante retomar o uso de Química de Superfície. A catálise é ocasionada pela adsorção química dos átomos à superfície dos grãos de poeira, com posterior desorção das moléculas resultantes, conforme estudado na Aula 5 de nosso curso.

3. Água

Estrutura

Ao contrário da molécula de H₂, a molécula de H₂O tem ligações entre diferentes centros atômicos, o que induz nos mesmos uma polarização, conhecida como cargas parciais (δ) na Química Teórica. Um modelo de representação desta molécula, levando em conta as cargas parciais, é trazido pela Figura 5 (lado esquerdo).

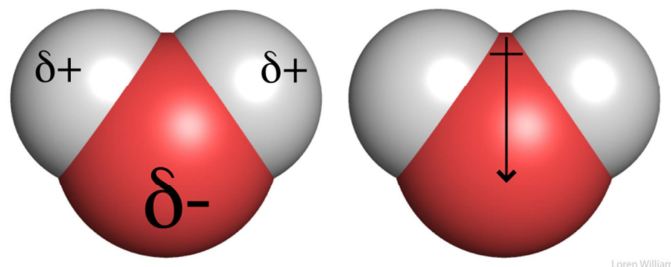


Figura 5: Representações da molécula da água, com base em raios de van der Waals, à esquerda destacando distribuição das cargas parciais, à direita destacando orientação do momento de dipolo da molécula.

Fonte: http://ww2.chemistry.gatech.edu/~lw26/structure/molecular_interactions/mol_int.html (adaptado)

Devido à sua geometria angular, as polarizações fazem com que haja um vetor momento de dipolo resultante, com direção e sentido conforme apontado pela representação à direita na Figura 5.

Estrutura eletrônica da água, obtida por simulações computacionais:

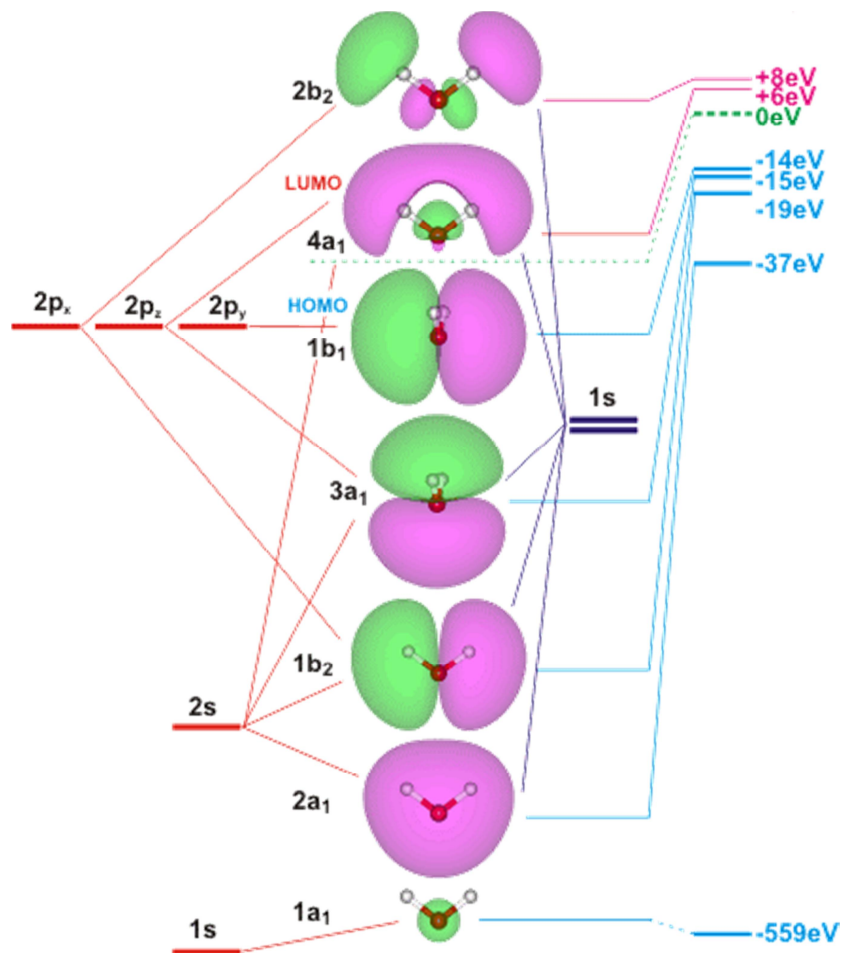


Figura 6: Diagrama de orbitais moleculares da molécula de H₂O, com a contribuição de cada AO. Linha tracejada verde indica a soma da energia dos átomos em separado. Fonte: http://www1.lsbu.ac.uk/water/h2o_orbitals.html (adaptado)

Formação

Para o caso da molécula H_2O , a superfície dos grãos desempenha um papel análogo ao apontado para o hidrogênio molecular e outras espécies químicas:

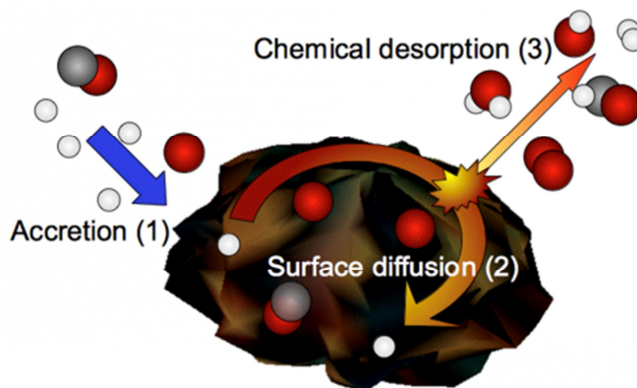
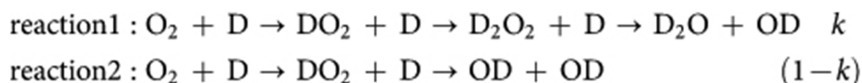


Figura 7: Espécies químicas provenientes do gás adsorvem na superfície do grão (1) de poeira e podem migrar e reagir entre si (2) para formar outras espécies. Posteriormente, as novas espécies desorvem para a fase gasosa (3).

Fonte: http://www.nature.com/srep/2013/130226/srep01338/fig_tab/srep01338_F1.html

Dulieu et al. (2013) mostraram em seu trabalho que algo da ordem de 90% das moléculas de água formadas num substrato de silicato sofrem desorção química para a fase gás. Sua metodologia foi a seguinte: numa câmara de ultra alto vácuo (UHV), depositaram uma camada de silicato amorfo ou grafite sobre uma fina folha de ouro. Depois, cobriram a superfície do substrato com gás oxigênio (O_2), o que foi seguido de incidência de um feixe de deutério (D). Rota de produção de água deuterada proposta:



Fonte: <http://www.nature.com/srep/2013/130226/srep01338/images/srep01338-m21.jpg>

Uma animação interessante para visualização esquemática da formação de água na superfície de grãos interestelares foi produzida pelo grupo de estudos astroquímicos de Leiden e está disponível no *hyperlink* a seguir: https://www.youtube.com/watch?v=X_jSenHTqFw

3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs)

Definição / Estrutura

Quando nos deparamos com um nome dessa extensão, torna-se interessante parar para nos perguntar se o significado de cada termo está claro, pois definições químicas são por vezes muito gerais e mesmo fechadas para quem vem de outro contexto de estudo. Assim, vamos por partes:

- Hidrocarbonetos: segundo nos conta o Gold Book da IUPAC, ¹ hidrocarbonetos são compostos que contêm necessariamente carbono e hidrogênio apenas.
- Policíclicos: “Um sistema molecular considerado como contendo um número de anéis, igual ao número de quebras necessárias para convertê-lo num composto de cadeia aberta.” (Gold Book) Na prática, compostos bicíclicos, isto é, com dois anéis, já são considerados policíclicos.
- Aromáticos: possuem uma propriedade notável chamada aromaticidade. Esta propriedade quântica é gerada a partir de uma combinação específica de orbitais atômicos e talvez seja mais bem compreendida quando ilustrada:

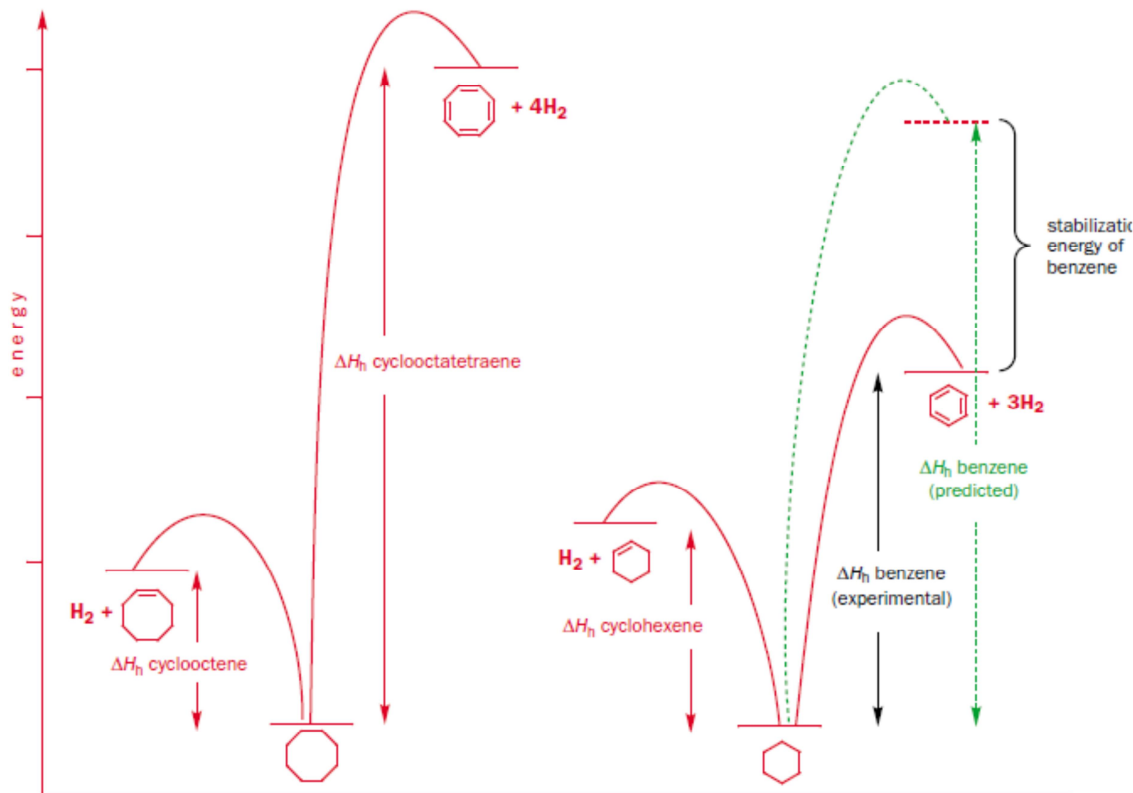


Figura 8: Definição de aromaticidade ilustrada pela hidrogenação do benzeno contrastada com a do ciclooctatetraeno. Fonte: Clayden et al, 2001.

Um exemplo típico de aromaticidade é o composto benzeno (C_6H_6), um anel de seis membros contendo três ligações duplas carbono-carbono alternadas com três simples, numa descrição “clássica” ou, numa abordagem mais atual, simplesmente seis ligações C-C de ordem 1,5.

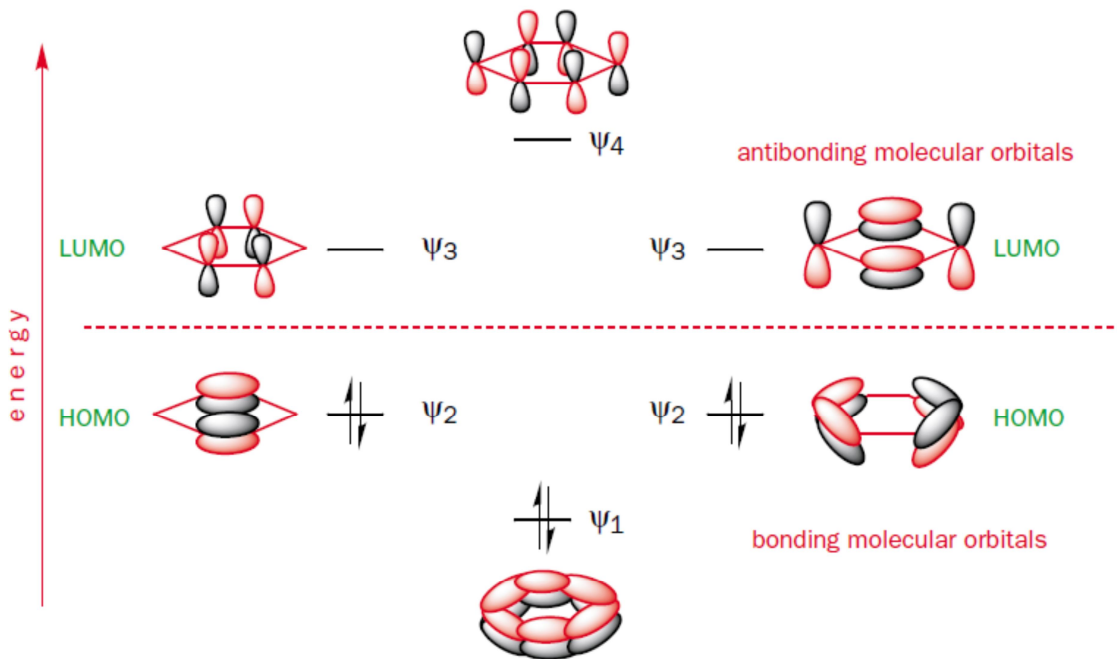


Figura 9: Diagrama de orbitais moleculares da molécula de benzeno. Fonte: Clayden et al, 2001.

Alguns exemplos de PAH's encontrados na Terra:

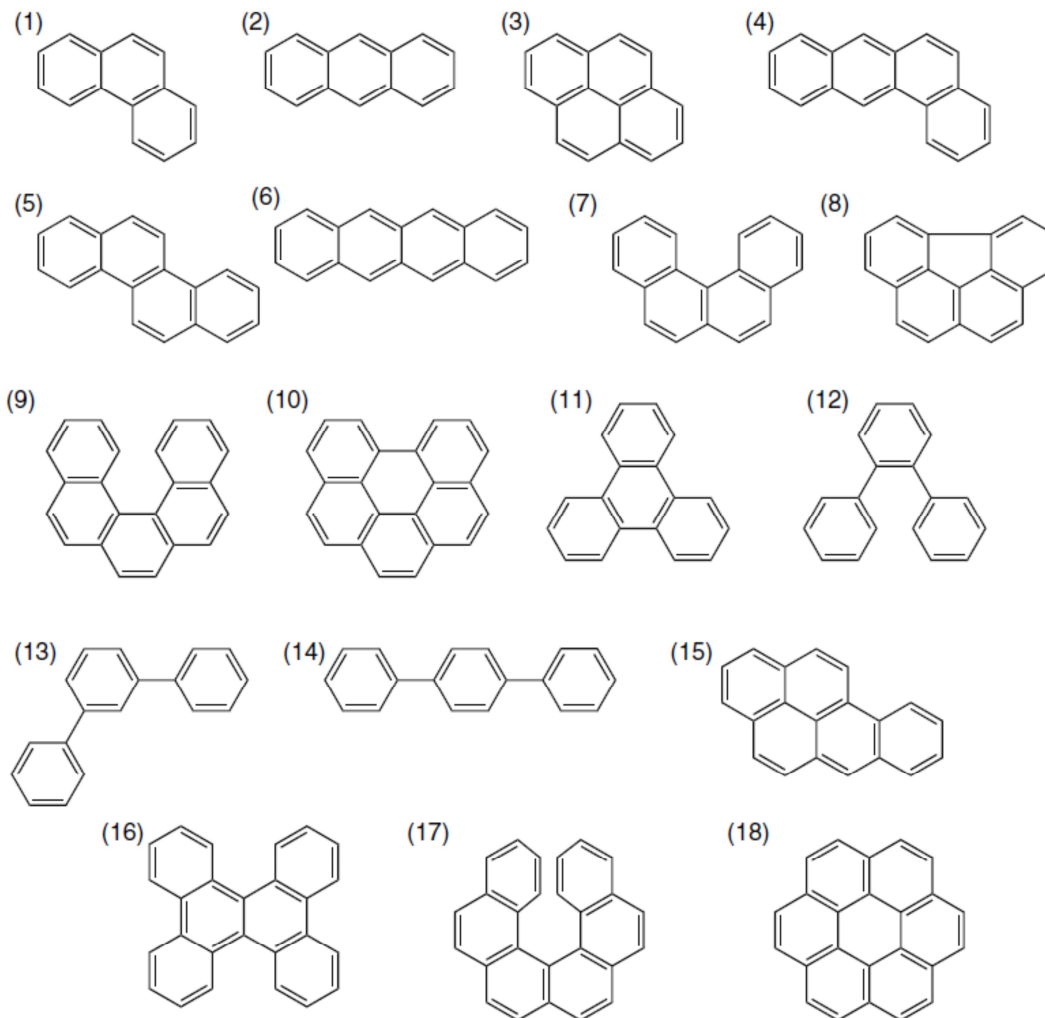


Figura 10: Diversos casos de PAH's. Nomes (em inglês) das estruturas: (1) phenanthrene, (2) anthracene, (3) pyrene, (4) benz[a]anthracene, (5) chrysene, (6) naphthacene, (7) benzo[c]phenanthrene, (8) benzo[ghi]-fluoranthene, (9) dibenzo[c,g]phenanthrene, (10) benzo[ghi]perylene, (11) triphenylene, (12) oterphenyl, (13) m-terphenyl, (14) p-terphenyl, (15) benzo[a]pyrene, (16) tetrabenzonaphthalene, (17) phenanthro[3,4-c]phenanthrene, (18) coronene

Deteção no meio interestelar feita tentativamente via espectroscopia IR, segundo apontado por Shaw: ²

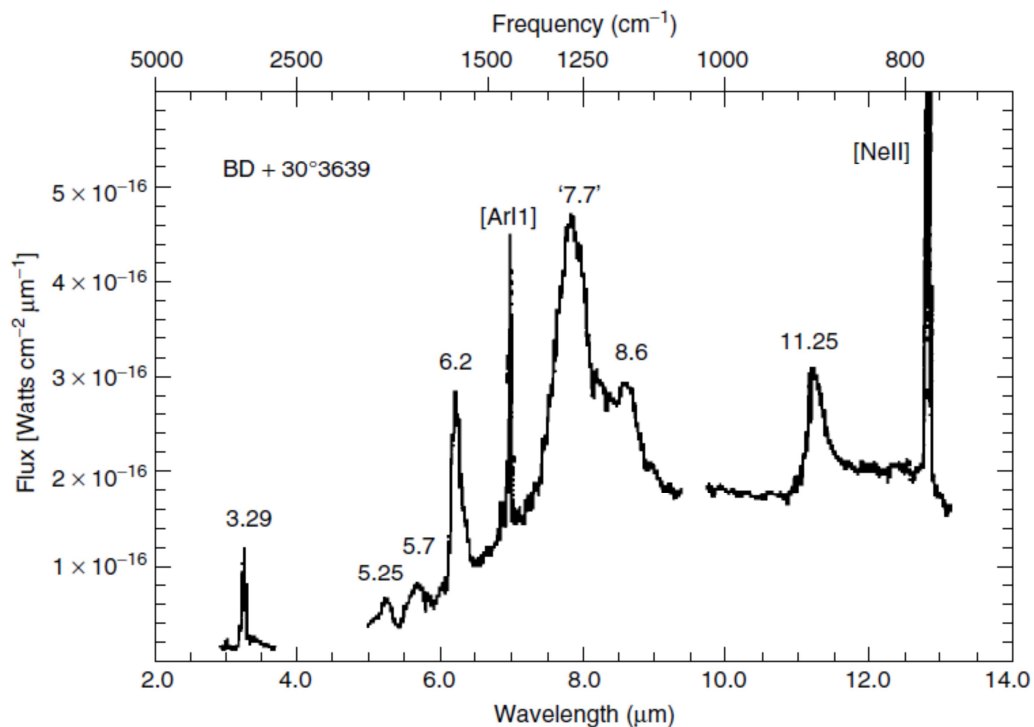


Figura 11: Espectro no infravermelho das nebulosas compacta BD +30° 3639.

No caso de meteoritos, já foram confirmados de modo inequívoco.

Uma possível rota de formação para essa classe de moléculas, conforme conhecido para o planeta Terra, envolve sucessiva adição de radicais, cujo esquema geral de reação para a formação de PAH foi desenvolvido por Bockhorne *et al* (1983):

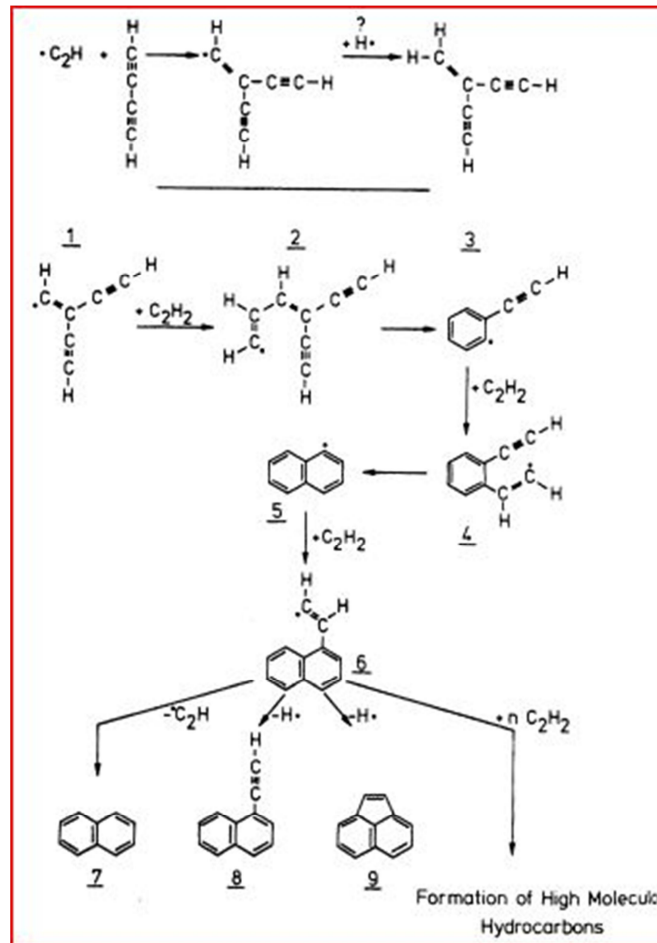


Figura 12: Mecanismo de produção de PAH via adição radicalar proposto por Bockhorne *et al.* (1983).

Formação no ISM

Geralmente, a produção de PAH tem sido associada às vizinhanças de uma estrela rica em carbono, cujos ventos estelares propiciam a formação de uma ou várias camadas de grafite, o que por sua vez gera um ambiente químico adequado à quimiossorção do H_2 próximo à superfície. Após um período de resfriamento, uma molécula de PAH pode desorver para a fase gasosa.

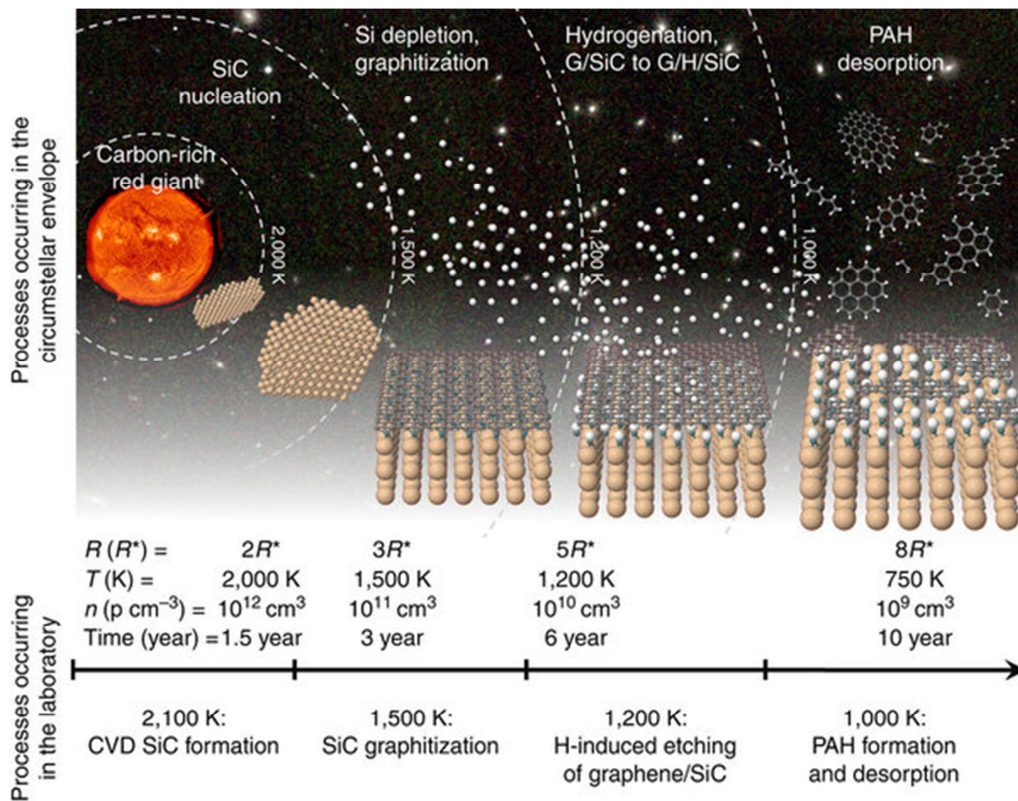


Figura 13: Esquema qualitativo do processo de formação de PAH proposto por Merino *et al.* (2014).

Os PAH's podem, quando próximos a estrelas quentes, dar origem a outros hidrocarbonetos, ou mesmo outras formas alotrópicas de carbono, conforme indicado na literatura:

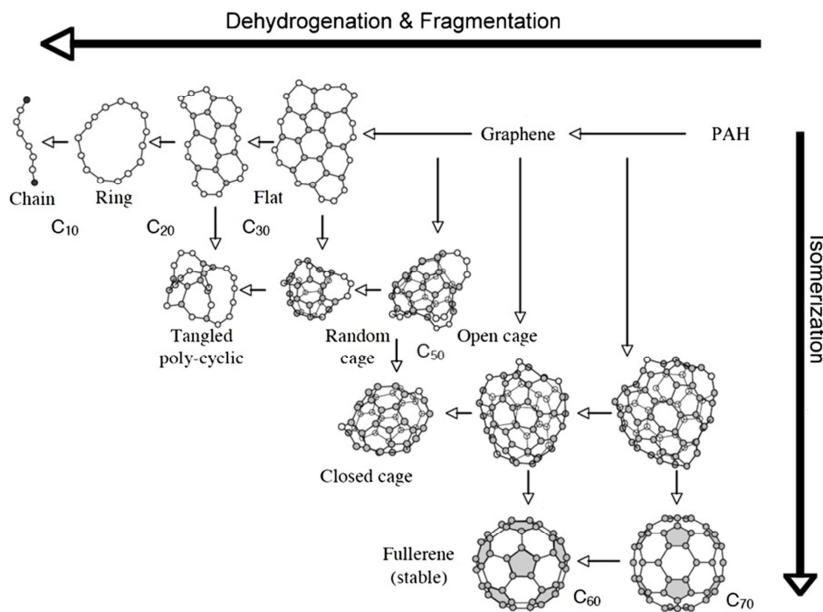


Figura 14: representação esquemática da conversão de moléculas de PAH noutras espécies de carbono. Fonte: Berné *et al.*, 2012. (com adaptações)

Curiosidade sobre fulerenos (compostos de carbono que se assemelham a uma “bola de futebol”): em geral, não são aromáticos. A não ser que apresentem a chamada aromaticidade esférica, caso tenham $2(N + 1)^2$ elétrons em orbitais pi.

Referências

- <http://goldbook.iupac.org/M04002.html>; acessado em outubro de 2014.
- Roothaan, C. C. J.; *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *26*, 69.
- <http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/>; acessado em fevereiro de 2015.
- Balakrishnan, A.; Smith, V.; Stoicheff, B. P.; *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 2149.
- <http://www.chem.ucl.ac.uk/cosmicdust/nonspecialist.htm> ; acessado em outubro de 2014.
- Shaw A.M., 2006 in *Astrochemistry, Cap.5 – The interstellar medium*.
- http://www1.lsbu.ac.uk/water/h2o_orbitals.html ; acessado em fevereiro de 2015.
- http://ww2.chemistry.gatech.edu/~lw26/structure/molecular_interactions/mol_int.html
- <http://chemkeys.com/br/2000/03/24/postulados-da-mecanica-quantica/>; acessado em agosto de 2014.
- <http://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=120&tid=25>; acessado em de 2014.
- Clayden, Jonathan; Greeves, Nick; Warren, Stuart; Wothers, Peter; *Organic Chemistry*. New York: Oxford University Press, 2001.
- Merino et al; *Nature Communications* **2014**, *5*, n. 3054. DOI:10.1038/ncomms4054
- Berné, O, and Tielens, A, G, G, M.; *P. N. A. S* **2012**. *109*, 401.