

Física e a Química do Meio Interestelar



Mestrado e Doutorado em Física e Astronomia

Livro texto: Physics and chemistry of the interstellar medium – A. G. G. M. Tielens (2004)

Prof. Dr. Sergio Pilling

Aluno: Will Robson Monteiro Rocha

01 Processos Químicos

1.1 Introdução

A astroquímica ou astrofísica molecular descreve como ocorrem as reações na fase gasosa e na superfície de grãos interestelares. Esses processos são desencadeados por várias fontes de radiação, incluindo fótons e raios cósmicos. Os cenários astrofísicos onde esses fenômenos ocorrem são variados e abrangem pequenas nuvens escuras à baixas temperaturas até regiões de fotodissociação onde o gás pode atingir temperaturas da ordem de 10^4 K.

Existe uma variedade de processos que podem levar à formação de moléculas no meio interestelar. Neste trabalho vamos apresentar essencialmente as reações que ocorrem na fase gasosa e aquelas que são processadas na superfície de grãos de poeira interestelares.

1.2 Reações químicas na fase gasosa

As reações na fase gasosa podem ser de formação de moléculas como a associação entre átomos, ou de destruição, como a fotodissociação. No entanto essas reações são essenciais para a dinâmica no meio interestelar, porque caso ocorra a quebra de uma molécula por quaisquer processos, o átomo ou o radical livre poderá se associar com outro átomo ou molécula e assim formar novas espécies. A Tabela 1.1 dá alguns exemplo genéricos de reações típicas que serão tratadas nas próximas seções.

Tabela 1.1: Reações genéricas na fase gasosa e suas taxas. **Fonte:** Tielens 2004.

	reaction	rate	unit
Photodissociation	$AB + h\nu \rightarrow A + B$	10^{-9}	s^{-1}
Neutral-neutral	$A + B \rightarrow C + D$	4×10^{-11}	$cm^3 s^{-1}$
Ion-molecule	$A^+ + B \rightarrow C^+ + D$	2×10^{-9}	$cm^3 s^{-1}$
Charge-transfer	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	10^{-9}	$cm^3 s^{-1}$
Radiative association	$A + B \rightarrow AB + h\nu$		
Dissociative recombination	$A^+ + e \rightarrow C + D$	10^{-7}	$cm^3 s^{-1}$
Collisional association	$A + B + M \rightarrow AB + M$	10^{-32}	$cm^6 s^{-1}$
Associative detachment	$A^- + B \rightarrow AB + e$	10^{-9}	$cm^3 s^{-1}$

1.2.1 Fotoquímica

Fótons UV penetrando no meio interestelar difuso são agentes destrutivos de pequenas moléculas devido suas baixas energias de ligação entre 5 – 10 eV. A Equação 1.1 pode ser usada para calcular a taxa de fotodissociação no meio interestelar, que em algumas situações pode ser da ordem de $10^{-9} s^{-1}$, como mostrado na Tabela 1.1:

$$k_{pd} = \int_{\nu_i}^{\nu_H} 4\pi N_{ISRF}(\nu) \alpha_{pd}(\nu) d\nu \quad (1.1)$$

onde $N_{ISRF}(\nu)$ é a intensidade média de fótons de um campo de radiação interestelar, $\alpha_{pd}(\nu)$ é a seção transversal de fotodissociação e a integração vai do limite de dissociação para o limite de foto-ionização do hidrogênio. Caso a espécie esteja no interior de uma nuvem densa, a taxa de fotodissociação precisa estar corrigida da extinção visual A_V . Nessas situações o valor de k_{pd} pode ser dado por:

$$k_{pd} = a \exp(-b A_V) \quad (1.2)$$

onde a é a taxa de fotodissociação caso não haja proteção e é equivalente à Equação 1.1. É possível perceber que o valor de k_{pd} cai à medida que a extinção visual aumenta. Dessa forma, a fotodissociação é importante apenas nas regiões com pouca proteção contra a incidência de fótons. A Tabela 1.2 apresenta valores para os parâmetros a e b da Equação 1.2, considerando vários tipos de reações de dissociação.

Tabela 1.2: Valores para os parâmetro a e b da Equação 1.2, considerando importantes reações de fotodissociação. **Fonte:** Tielens 2004.

Reaction	a	b
CH \rightarrow C+H	2.7 (-10)	1.3
CH ₂ \rightarrow CH+H	5.0 (-11)	1.7
CH \rightarrow C+H	2.7 (-10)	1.3
O ₂ \rightarrow O+O	3.3 (-10)	1.4
OH \rightarrow O+H	7.6 (-10)	2.0
CO \rightarrow C+O	1.7 (-10)	3.2
H ₂ O \rightarrow OH+H	5.1 (-10)	1.8
CH \rightarrow CH ⁺ +e	3.2 (-10)	3.0
CH ₂ \rightarrow CH ₂ ⁺ +e	1.0 (-9)	2.3
CH ⁺ \rightarrow C ⁺ +H	1.8 (-10)	2.8
CH ₂ ⁺ \rightarrow CH ⁺ +H	1.7 (-9)	1.7
CH ₃ ⁺ \rightarrow CH ₂ ⁺ +H	1.0 (-9)	1.7
CH ₃ ⁺ \rightarrow CH ⁺ +H ₂	1.0 (-9)	1.7

1.2.2 Reações entre espécies neutras

Esse tipo de reações envolve principalmente moléculas do meio interestelar e como observado na Tabela 1.1 é a segunda com mais baixa taxa de ocorrência. Isso ocorre porque as fontes de energia no meio interestelar são agentes importantes de ionização. Dessa forma a abundância de espécies neutras é menor que espécies ionizadas. Como observado ainda da Tabela 1.1, a maioria das reações ocorrem na presença de íons. Outro fator limitante que reduz a taxa de reações de espécies neutras, são suas barreiras de ativação. Esse tipo de reação possui consideráveis barreiras de ativação devido ao rearranjo molecular necessário para estabilizar a molécula. Como a temperatura em regiões densas é tipicamente baixa, há pouca energia disponível para as reações neutro-neutro vencerem a barreira de ativação.

1.2.3 Reações íon-molécula

Reações exotérmicas do tipo íon-molécula vencem rapidamente qualquer barreira de ativação devido seu forte potencial de interação. Enquanto que o potencial de interação nas reações neutro-neutro varia com r^{-6} , o potencial de interação na reação íon-molécula varia com r^{-4} . A taxa de reação nesse regime é dada pela taxa de Langevin:

$$k_L = 2\pi e \left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{0.5} \quad (1.3)$$

onde α é a polarizabilidade da molécula, da ordem de 10^{-24} e μ a massa reduzida. O valor de k_L é da ordem de $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, como mostrado na Tabela 1.1. A Tabela 1.3 mostra mais valores para essa taxa de Langevin, considerando outras reações.

Se for considerado que um dipolo ligar-se a um íon após uma colisão, a taxa da reação passa a ser:

$$k_{dip} = 2\pi e \left(\left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{0.5} + \mu_D \left(\frac{2}{\pi \mu k T} \right)^{0.5} \right) \quad (1.4)$$

onde μ_D é o momento de dipolo da molécula. A uma temperatura de 10 K o valor de k_{dip} pode chegar a $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Tabela 1.3: Taxa de reações no processo íon-molécula. **Fonte:** Tielens 2004.

reaction	α
$\text{H}_3^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$	2.1 (-9)
$\text{H}_3^+ + \text{O} \rightarrow \text{OH}^+ + \text{H}_2$	8.0(-10)
$\text{H}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}_2$	1.7 (-9)
$\text{H}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2$	5.9 (-9)
$\text{OH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}$	1.1 (-9)
$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}$	6.1(-10)
$\text{C}^+ + \text{OH} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{H}$	7.7(-10)
$\text{C}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}$	2.7 (-9)
$\text{CO}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}$	2.0 (-9)
$\text{He}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O} + \text{He}$	1.6 (-9)
$\text{He}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^+ + \text{O} + \text{He}$	1.0 (-9)
$\text{He}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^+ + \text{H} + \text{He}$	3.7(-10)
$\text{He}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{He}$	7.0(-11)
$\text{He}^+ + \text{OH} \rightarrow \text{O}^+ + \text{H} + \text{He}$	1.1 (-9)

1.2.4 Recombinação dissociativa

Esse tipo de reação envolve a captura de um elétron por um íon para formar uma espécie neutra no estado eletrônico excitado que pode dissociar. Novamente devido à grande abundância de íons no meio interestelar, esse tipo de reação é uma das mais frequentes, com taxas da ordem de $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. A Tabela 1.4 lista um conjunto de reações envolvendo a recombinação dissociativa.

Tabela 1.4: Reações de recombinação dissociativa^a. **Fonte:** Tielens 2004.

reaction	α	β
$\text{OH}^+ + e \rightarrow \text{O} + \text{H}$	3.8 (-8)	-0.5
$\text{CO}^+ + e \rightarrow \text{C} + \text{O}$	2.0 (-7)	-0.5
$\text{H}_2\text{O}^+ + e \rightarrow \text{O} + \text{H} + \text{H}$	2.0 (-7)	-0.5
$\text{H}_2\text{O}^+ + e \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	6.3 (-8)	-0.5
$\text{H}_2\text{O}^+ + e \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$	3.3 (-8)	-0.5
$\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	3.3 (-7)	-0.3
$\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{H}$	4.8 (-7)	-0.3
$\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$	1.8 (-7)	-0.3
$\text{H}_3^+ + e \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$	3.8 (-8)	-0.45
$\text{H}_3^+ + e \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{H}$	3.8 (-8)	-0.45
$\text{HCO}^+ + e \rightarrow \text{CO} + \text{H}$	1.1 (-7)	-1.0
$\text{CH}^+ + e \rightarrow \text{C} + \text{H}$	1.5 (-7)	-0.4
$\text{CH}_2^+ + e \rightarrow \text{CH} + \text{H}$	1.4 (-7)	-0.55
$\text{CH}_2^+ + e \rightarrow \text{C} + \text{H} + \text{H}$	4.0 (-7)	-0.6
$\text{CH}_2^+ + e \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$	1.0 (-7)	-0.55
$\text{CH}_3^+ + e \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$	7.8 (-8)	-0.5
$\text{CH}_3^+ + e \rightarrow \text{CH} + \text{H} + \text{H}$	2.0 (-7)	-0.4
$\text{CH}_3^+ + e \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	2.0 (-7)	-0.5

^a Electron recombination rate coefficients are given as $k_{\text{rec}} = \alpha(T/300)^\beta$.

1.3 Química na superfície do grão

Os grãos enriquecem a química do meio interestelar porque átomos e moléculas podem se encontrarem em sua superfície e reagirem entre si formando novas espécies, que seriam quase impossíveis de acontecerem na fase gasosa. Então, o grão interestelar age como um catalisador de novas espécies. A Figura 1.1 mostra um esquema da interação entre o gás e a poeira. Átomos atingindo a superfície do grão podem ser anexados ao grão (adsorvidos), e depois migrar (deslocarem na superfície do grão). Nessa situação um átomo pode reagir com outro que foi adsorvido, formar uma nova molécula e daí ser ejetado (desorvido) do grão. A adsorção pode ser física ou química e as energias de ligação envolvidas em cada etapa são bastante diferentes. A adsorção física é mantida pelas fracas forças de van der Waals, com energias $<0.1 \text{ eV}$ e a superfície do grão age apenas como um substrato passivo. Já as energias associadas com a adsorção química variam de $1 - 5 \text{ eV}$. Os grãos interestelares possuem superfícies altamente

desordenadas, contendo vários defeitos e impurezas que enriquecem sua reatividade química (Duley & Williams 1984).

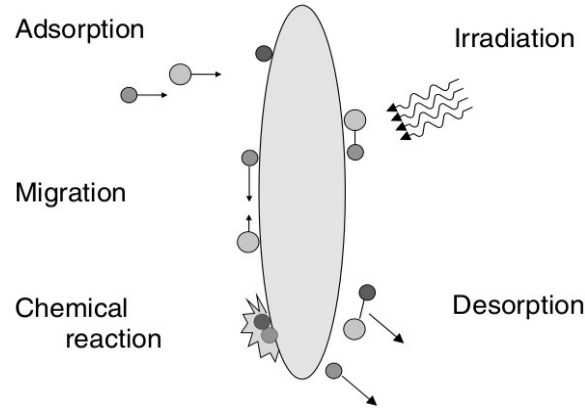


Figura 1.1: Ilustração esquemática das interações na superfície de grãos interestelares. **Fonte:** Whittet 2003.

1.3.1 Taxa de adsorção

A taxa de acreção ou adsorção de uma espécie pode ser dada por:

$$k_{ac} = n_d n \sigma_d v S(T, T_d) \approx 10^{-17} \left(\frac{T}{10 K}\right)^{1/2} n s^{-1} \quad (1.5)$$

onde n_d é a densidade numérica de poeira, n a densidade numérica de gás, σ_d a seção transversal da poeira, v é a velocidade da colisão do gás com o grão, e T e T_d são as temperaturas do gás e da poeira, respectivamente. $S(T, T_d)$ é o coeficiente de afixação do gás na superfície do grão. Baseado em experimento e modelos teóricos, o valor de $S(T, T_d)$ para um átomo de H na superfície de um grão é obtido através da seguinte equação:

$$S(T, T_d) = [1 + 4 \times 10^{-2} (T + T_d)^{1/2} + 2 \times 10^{-3} T + 8 \times 10^{-6} T^2]^{-1} \quad (1.6)$$

onde seu valor é 0.8 a 10 K e 0.5 a 100 K. A escala de tempo para um gás de CO atingir a superfície de um grão é da ordem de poucos dias, como mostrado na Equação 1.7:

$$t_{chegada} \approx 3 \left(\frac{10^4 cm^{-3}}{n}\right) \left(\frac{0.1 \mu m}{a}\right) dias \quad (1.7)$$

1.3.2 Energias de ligação

Espécies químicas na fase gasosa ao se aproximar da superfície de um grão de poeira, sentirão um atração fraca devida às forças de van der Waals. Já nas proximidades da superfície a força é maior por causa da sobreposição das funções de onda. Então existem dois regimes de forças: a fisorção que varia entre 0.01 – 0.2 eV (100 – 2000 K) e a quimisorção com energias próxima a 1 eV (10000 K). Esses dois regimes estão mostrados na Figura 1.2. O potencial de interação depende da distância do gás à superfície do grão e do local na superfície. As barreiras de ativação para efetivarem as ligações serão diferentes numa superfície cristalina e numa superfície amorfa. Portanto há uma barreira de ativação para um átomo passar do regime de fisorção para o de quimisorção. As energias associadas à fisorção em um grão de grafite e silicato são respectivamente 0.06 e 0.05 eV, enquanto no regime de quimisorção é da ordem de 2.5 eV para os dois tipos.

É esperado que as energias de ligação sejam mais fortes na fisorção de um átomo de H, em superfícies defeituosas como bordas, dobras e cantos. Na formação de um manto de gelo por exemplo, o processo mais relevante é o da fisorção. Isso explica a falta de formação de gelo no meio interestelar difuso, pois a energia absorvida pelo grão na interação com um fóton UV, é suficiente para ejetar as espécies do manto com baixa temperatura de sublimação.

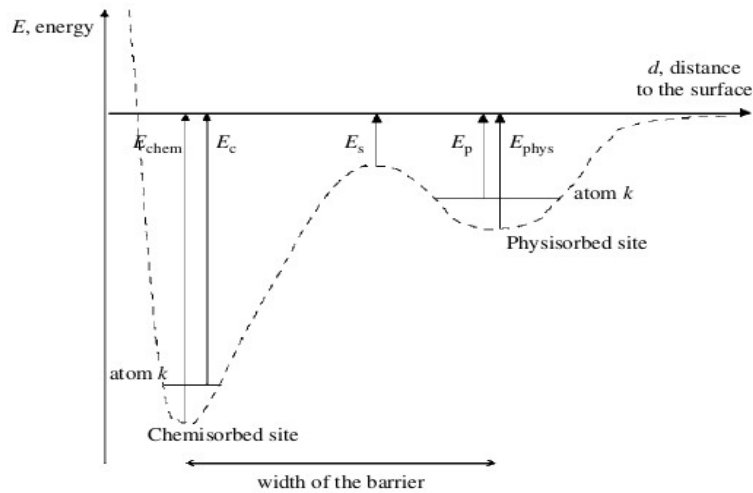


Figura 1.2: Curva de energia numa interação entre o gás e a superfície de um grão em função da distância. Os dois regimes são apresentados: (i) fisisorção devido às interações de van der Waals e (ii) quimisorção. As energias de ligação das espécies, E_p e E_c , tomadas como ponto zero são levadas em conta. A energia da barreira de ativação entre os dois regimes é dada por E_s . **Fonte:** Tielens 2004.

1.3.3 Migração na superfície

As reações na superfície podem ocorrer porque as espécies têm mobilidade na superfície do grão, levando à eventuais colisões e a formação de novas espécies. Os dois mecanismos que levam à ocorrência de reações são: (I) mecanismo de Langmuir – Hinshelwood e (II) mecanismo de Eley – Rideal.

A Figura 1.3 apresenta uma ilustração mostrando como são processados os dois mecanismos na superfície do grão. No mecanismo I as duas espécies foram adsorvidas pelo grão, e devido algum excesso de energia interna podem se locomover na superfície do grão. Como estes possuem irregularidades, as espécies podem reagir diretamente, se um dos átomos “pular” sobre as irregularidades, ou por tunelamento quântico, se movendo através da estrutura irregular. No mecanismo II ocorre através da colisão direta de um átomo já adsorvido pelo grão e outro na fase gasosa.

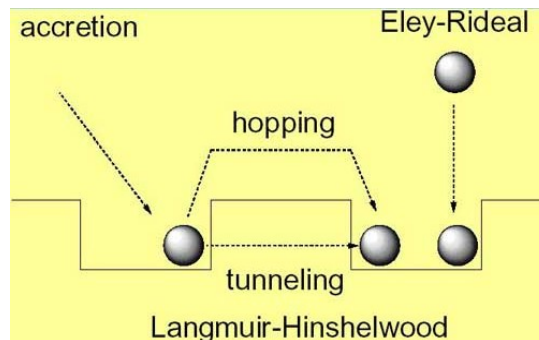


Figura 1.3: Dois mecanismos de reação na superfície de um grão interestelar. **Fonte:** Modificado de Kaiser 2002.

As escalas de tempo para o processamento do mecanismo de Langmuir – Hinshelwood não são bem conhecidas, mas foram estimadas para algumas situações. Se for considerado um átomo de H sobre uma superfície de H_2O , o tempo de tunelamento é da ordem de 10^{-12} s. Se for uma molécula de CH_4 a 30 K, o tempo aumenta absurdamente para 0.1 s. Esse tempo cai também, se for assumido que a superfície seja de silicato, sendo tunelado por um átomo de H. O tempo para essa situação é da ordem de 0.01 s. Então é possível perceber que espécies mais pesadas reagem mais de forma mais eficiente quando contornam as irregularidades. O tunelamento é mais eficiente para espécies mais leves. Espera-se também que as escalas de tempo para a ocorrência do mecanismo de Eley-Rideal sejam mais elevadas que para o de Langmuir – Hinshelwood, devido às altas energias associadas ao gás. As probabilidades de uma espécie na fase gasosa atingir diretamente um átomo já adsorvido é baixa, principalmente considerando a abundância de grãos amorfo no meio interestelar.

1.3.4 Exemplos de reações na superfície de grão interestelares

Os mecanismos apresentados na seção 1.3.3 são suficientes para explicar a formação de novas espécies na superfície de grãos interestelares. Dentre os vários tipos possíveis, a a formação do hidrogênio molecular H_2 é um deles. No entanto essa reação precisa de altas energias para vencer a barreira de ativação envolvida no processo. Porém o tunelamento quântico contorna essa dificuldade. Outras reações que envolvem barreira de ativação como a formação do O_3 , SO_2 e CO_2 , são processadas também pelo mecanismo de tunelamento.

Outras reações envolvendo o átomo de H ocorrem a altas barreiras de ativação, tais como aquelas apresentadas na Tabela 1.5. A Tabela 1.6 mostra também reações envolvendo radicais.

Tabela 1.5: Reações com o H

reactants		products	E_a (K)
H + CO	→	HCO	1000
H + H ₂ CO	→	CH ₃ O ^a	1000
H + O ₂	→	HO ₂	1200
H + H ₂ O ₂	→	H ₂ O + OH	1400
H + O ₃	→	O ₂ + OH	450
H + C ₂ H ₂	→	C ₂ H ₃	1250
H + C ₂ H ₄	→	C ₂ H ₅	1100
H + H ₂ S	→	SH + H ₂	860
H + N ₂ H ₂	→	N ₂ H + H ₂	650
H + N ₂ H ₄	→	N ₂ H ₃ + H ₂	650

^a Product species could also be CH₂OH.

Tabela 1.6: Reações envolvendo átomos de radicais. **Fonte:** Tielens 2004.

reactants		products
H + O	→	OH
H + OH	→	H ₂ O
H + C	→	CH
H + CH	→	CH ₂
H + CH ₂	→	CH ₃
H + CH ₃	→	CH ₄
H + N	→	NH
H + NH	→	NH ₂
H + NH ₂	→	NH ₃
H + O ₂ H	→	H ₂ O ₂
H + NO	→	HNO
H + CN	→	HCN
H + CNO	→	HCNO
H + HCO	→	H ₂ CO
H + HCOO	→	HCOOH
H + CH ₃ O	→	CH ₃ OH
H + NCHO	→	NHCHO
H + NHCHO	→	NH ₂ CHO
H + CCHO	→	CHCHO
H + CHCHO	→	CH ₂ CHO
H + CH ₂ CHO	→	CH ₃ CHO
H + N ₂ H	→	N ₂ H ₂
O + O	→	O ₂
O + N	→	NO
O + C	→	CO
O + CN	→	OCN
O + HCO	→	HCOO
C + N	→	CN
C + HCO	→	CCHO
N + N	→	N ₂
N + NH	→	N ₂ H
N + HCO	→	NCHO

1.4 Conclusões

Apresentamos os processos químicos que ocorrem no meio interestelar na fase gasosa bem como na superfície de um grão de poeira. É claramente percebido que as reações na fase gasosa são altamente dependentes do grau de ionização do meio. Isso porque nessas situações as barreiras de ativação necessárias para efetivas as reações são facilmente vencidas. Por outro lado, agindo como um facilitador de novas reações está o grão interestelar. Sua superfície age com um agente catalisador, onde reações que nunca iriam acontecer na fase gasosa, são facilmente desencadeadas. Porém as geometrias amorfas dos grãos interestelares é um fator limitante dessas reações para algumas espécies. Apesar disso, a formação do hidrogênio molecular e de mantos de gelo são largamente observados na superfície do grão. Além disso, várias outras reações são possíveis, envolvendo átomos e radicais.

Referências

Duley, W. W. & Williams, D. A. *Interstellar Chemistry*. 1984.

Kaiser, R. I. *Experimental Investigation on the Formation of Carbon-Bearing Molecules in the Interstellar Medium via Neutral-Neutral Reactions*. **Chemical Reviews**, 2002.

Tielens, A. G. G. M. *Physics and chemistry of the interstellar medium*. 2004.

Whittet, D. C. B. *Dust in the Galactic Environment*. 2003.