

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Campus de Rio Claro

RAFAEL MÁRIO VICHETTI

**SÍNTESE DOS ISÓTOPOS DO MONÓXIDO DE CARBONO  
NO MEIO INTERESTELAR**

Rio Claro (SP)

2009

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Campus de Rio Claro

RAFAEL MÁRIO VICHETTI

**SÍNTESE DOS ISÓTOPOS DO MONÓXIDO DE CARBONO  
NO MEIO INTERESTELAR**

Dissertação de Mestrado elaborada junto ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física Aplicada, para obtenção do Título de Mestre em Física.

**Orientadora:** Profa. Dra. Carmen Maria Andreazza

Rio Claro (SP)

2009

520 Vichiatti, Rafael Mário  
V634s Síntese dos isótopos do monóxido de carbono no meio  
interestelar / Rafael Mário Vichiatti. - Rio Claro : [s.n.], 2009  
109 f. : il., figs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Orientador: Carmen Maria Andrezza

1. Astronomia. 2. Síntese de isótopos em nuvens  
moleculares escuras. 3. Processos moleculares. 4. Moléculas.  
5. Nuvens moleculares. 6. Astroquímica. 7. Condensações. I.  
Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP  
Campus de Rio Claro/SP

## **COMISSÃO EXAMINADORA**

**Profa. Dra. Carmen Maria Andrezza (orientadora)**

Departamento de Estatística, Matemática Aplicada e Computação - Instituto de Geociências e Ciências Exatas - UNESP - Rio Claro - S.P.

**Prof. Dr. Edson Denis Leonel**

Departamento de Estatística, Matemática Aplicada e Computação - Instituto de Geociências e Ciências Exatas - UNESP - Rio Claro - S.P.

**Prof. Dr. José Williams dos Santos Vilas Boas**

Divisão de Astrofísica - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - São José dos Campos - S.P.

**Rafael Mário Vichiatti**

Rio Claro, 21 de dezembro de 2009.

**Resultado: APROVADO**

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Georsemar e Geni, pelos incentivos e  
ensinamentos dados.

## AGRADECIMENTOS

Eu sempre tentei imaginar o motivo que leva as pessoas a fazerem listas enormes de agradecimentos em obras literárias. Hoje estou finalizando o Mestrado e tantos anos de inspiração e transpiração dedicados ao desenvolvimento do tema desta dissertação me fizeram perceber a quantidade de contribuições que tantas pessoas deram, de forma direta ou indireta, para a conclusão deste trabalho. Nos momentos bons e nos difíceis sempre havia as pessoas certas nas ocasiões certas em minha vida acadêmica e sou imensamente grato por cada um desses. Agora eu sei que a lista de agradecimentos é então um lugar onde podem ficar registrados todos os co-autores de uma obra, e no caso desta, são estes os co-autores:

- Agradeço primeiramente a Deus, pois eu creio que Ele sempre cuida de mim em todos os momentos da minha vida;
- Aos meus pais, meus irmãos e toda minha família pela educação que me deram, fazendo com que eu me tornasse hoje uma pessoa de caráter e de valores;
- À minha orientadora, Profa. Dra. Carmen Maria Andreazza, pela amizade, conselhos e dedicação apresentada ao longo de tantos anos em que trabalhamos juntos;
- À FAPESP e à CAPES que deram suporte financeiro para o desenvolvimento das minhas pesquisas durante a graduação e o Mestrado;
- Ao professor José Williams dos Santos Vilas Boas pela amizade e pelas idéias, dicas e sugestões dadas para o aprimoramento desse trabalho;
- Aos professores Edson Denis Leonel e Ricardo Egydio de Carvalho por terem feito parte das minhas bancas de Qualificação e de Defesa de Mestrado, pela amizade e pelas contribuições;
- Aos professores Eraldo, Tadashi e Nelson pela amizade que surgiu ao longo de tantos anos de convivência no DEMAC;
- À minha Família de Rio Claro (Neuza, Ivo, tia Teresa, Hosana, Diego, Hellen, Moisés e Hannah). Palavras não conseguem descrever o amor que eu sinto por vocês, vocês moram no meu coração. Obrigado pelo acolhimento e por tudo ... tudo mesmo!
- À família *mineirinha*, *uai* (Marli, Zé Antonio, Déia, Grá e Leo) que também me acolheu com todo carinho como membro da família;
- Ao pessoal da máfia da Física (Tabata, Josiani, Diego, Adriel e Roger) pela forte amizade desde os tempos da graduação;

- À galera da república que morou e que ainda mora comigo (Renato, Nó, Bruno, William, Carlos e Leandro) pelos tantos momentos, histórias e situações que passamos juntos durante esses anos de convivência;
- Ao pessoal do G.O.U., Grupo de Oração Universitário, (Clara, Zé, Flávia, Valéria, Savana, Soraya, Carol, Ana Paula, Aninha, Emerson, Mileine, Gisele e Wonder) pela amizade, pelas aventuras e pelo trabalho dedicado em prol à evangelização dentro da UNESP;
- Ao pessoal da Moradia da UNESP (Aline, Paty, Mariana, Camila, Moita, Guilherme, Nataly, Ricardo, Tio Xico, Milho, Mônica, Frutal, Curumim, Denise e Tuca);
- Aos funcionários do DEMAC (Maria Helena, Márcia, Fábio, Orlando, Adriana e Cris), à todos os funcionários do R.U., às bibliotecárias (Mônica, Meire e Nilza) e aos guardinhas da UNESP (João e Marcelo) por toda a amizade, confiança e momentos de risadas e de palhaçadas que passamos juntos;
- Às amigadas que fiz nos encontros da Sociedade Astronômica Brasileira (Milton, Flávio, Márcia e Cristiane) e aos amigos-colegas da astronomia (Tamas e Márcio);
- À Célia e aos irmãos Júlio e Juliana pelas noitadas inesquecíveis de truco que tínhamos no primeiro ano da faculdade e pela grande amizade que se formou;
- À dupla dinâmica Fred e Fox por todas as aventuras e trapalhadas;
- Aos amigos da igreja (Zilda, Marta, Ney, Leila, Andréa, Tom, Najla, Maurício Rocha, Michele) pela amizade e pelos momentos fortes e emocionantes já vividos;
- Aos amigos feitos no CNA (Patty, Márcia, Maria Emília, Pedro, Leandro, Thaís e Gláucia);
- Ao pessoal que fazia Street Dance comigo (Georgia, Thais, Carlos, Yasmin, Júlia, Artur e Gabriel) e à nossa professora Cris;
- À Juliana (psicóloga) e à Amarílis (assistente social) por terem me ajudado em momentos bem difíceis e pela grande amizade que cultivamos;
- Aos amigos: Ulaysses (cunhado), Sonia (Livraria Aleluia), Edilene, Thiago Monfredini, Frederico, Cynthia, Júlio, Diogo, Beronha, Kike, Timótio, Pedro Ivo e Otuka;
- Aos amigos Juliano e Dani pela amizade sincera e pelos almoços excêntricos no R. U.;
- À Claudia, a quem eu dedico uma frase exclusiva de agradecimento.

Peço perdão se esqueci de mencionar alguém aqui, são muitas as pessoas que eu considero importantes em minha vida, mas uma lista completa de nomes poderia ter mais páginas do que a própria dissertação. Só quero que todos saibam que não há ninguém que tenha passado por minha vida que eu não considere importante; todos fizeram alguma marca e todos vão ser guardados na memória para sempre....

“Nacerán y volverán a morir y outra vez nacerán. Y nunca dejarán de nacer, porque la muerte es mentira.”

(Eduardo Galeano)



## RESUMO

De acordo com os resultados observacionais de condensações de nuvens moleculares escuras, grandes variações na razão  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$  são observadas quando se comparam os resultados obtidos nas condensações situadas dentro da mesma nuvem, bem como de nuvem para nuvem. O valor médio dessa razão na condensação principal de Ophiuchus é inferior a 5. Por outro lado, o valor encontrado nas condensações que estão situadas ao norte de Oph é maior que 10. Grandes diferenças também são encontradas quando se comparam os resultados observacionais de diferentes nuvens escuras, tais como Ophiuchus e Taurus, onde são observados também um decréscimo da razão  $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$  com o aumento da densidade. Os processos químicos e físicos que governam essas variações ainda não estão claros. Nesse sentido, o objetivo da presente proposta é analisar a influência do colapso gravitacional de condensações de nuvens moleculares escuras na síntese das moléculas CO,  $\text{C}^{17}\text{O}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{CO}$ ,  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  e  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ . Tal análise é feita com base em comparações entre modelos que consideram diferentes condições entre si, tais como, tamanho da cadeia química, velocidade de colapso, densidade inicial e processos de congelamento de espécies químicas na superfície de grãos de poeira. Os resultados obtidos mostram que o tamanho da cadeia química tem influência nas razões  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$  e  $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$ , mas não tanto quanto a densidade inicial e a velocidade do colapso. Além disso, o congelamento das espécies químicas nos grãos é mais significativo nos estágios mais avançados da evolução da condensação. Os modelos de condensações escuras que sofrem colapso gravitacional lento e em queda livre reproduzem satisfatoriamente as razões  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$  e  $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$  observadas, o que permite concluir que o colapso gravitacional pode ter um importante efeito nas referidas razões.

**Palavras-chave:** Processos moleculares. Moléculas. Meio interestelar. Nuvens moleculares. Astroquímica.

## ABSTRACT

According to the observational results of dark molecular clouds condensations, large variations in the ratio  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$  are observed when comparing the results obtained in the condensations located within the same cloud and cloud to cloud. The average value of this ratio in the main condensation of Ophiuchus is below 5. On the other hand, the value found in the condensations that are located north of Oph is larger than 10. Large differences are also found when comparing the observational results of different dark clouds such as Ophiuchus and Taurus, in which are also found a decrease of the  $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$  ratio with increasing density. The chemical and physical processes that govern these variations are still unclear. In this sense, the objective of this proposal is to analyze the influence of the gravitational collapse of centrally condensed clumps of dense molecular gas in the synthesis of the  $\text{CO}$ ,  $\text{C}^{17}\text{O}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{CO}$ ,  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  molecules. This analysis is based on comparisons among models that consider different condition, such as, chemical chain, initial density, speed of collapse and freezing processes of the chemical species on the surface of dust grains. The results show that the size of the chemical chain has influence on the  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$  and  $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$  ratios, but they are not as important as the initial density and the speed of the collapse. Furthermore, the freezing of chemical species on the grains occurs at later times of the collapse. The models of a gravitational free-fall collapsing core and of slowly contracting core with higher initial density are consistent with observations. These results indicate that the gravitational collapse of molecular cores can have an important effect in the  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$  and  $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$  ratios.

**Keywords:** Molecular processes. Molecules. Interstellar medium. Molecular clouds. Astrochemistry.

## LISTA DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 2.1:</b> Ilustração simplificada de um grão de poeira interestelar .....	21
<b>Figura 4.1:</b> Comportamento da evolução temporal da densidade para $n_i = 400$ e $20.000 \text{ cm}^{-3}$ e comparando-os com os diferentes valores de $B$ adotados.....	48
<b>Figura 4.2:</b> Comparação da evolução da razão $\text{CO}/\text{C}^{17}\text{O}$ em um modelo puramente químico para diferentes valores de extinção visual .....	50
<b>Figura 4.3:</b> Representação esquemática das variáveis utilizadas nos modelos que foram desenvolvidos .....	60
<b>Figuras 5.1a:</b> Razões $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ dos modelos puramente químicos comparadas com os modelos simples e completo e com a perda ou não na superfície dos grãos.....	63
<b>Figuras 5.1b:</b> Razões $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$ dos modelos puramente químicos comparadas com os modelos simples e completo e com a perda ou não na superfície dos grãos.....	64
<b>Figuras 5.2a:</b> Razões de algumas moléculas obtidas pelos modelos simples e completo colapsantes, sem grãos e com densidade inicial de $400 \text{ cm}^{-3}$ .....	66
<b>Figuras 5.2b:</b> Razões de algumas moléculas obtidas pelos modelos simples e completo colapsantes, sem grãos e com densidade inicial de $2.800 \text{ cm}^{-3}$ .....	67
<b>Figuras 5.2c:</b> Razões de algumas moléculas obtidas pelos modelos simples e completo colapsantes, sem grãos e com densidade inicial de $10.000 \text{ cm}^{-3}$ .....	68

<b>Figuras 5.2d:</b> Razões de algumas moléculas obtidas pelos modelos simples e completo colapsantes, sem grãos e com densidade inicial de $20.000 \text{ cm}^{-3}$ .....	69
<b>Figuras 5.3a:</b> Comparação da razão $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ para os diferentes valores de $B$ utilizados nos modelos simples e completo (colapso - sem grãos).....	70
<b>Figuras 5.3b:</b> Comparação da razão $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$ para os diferentes valores de $B$ utilizados nos modelos simples e completo (colapso - sem grãos) .....	71
<b>Figuras 5.4a:</b> Razões $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ para os modelos simples e completo comparando-se os modelos de colapso sem e com grãos e para os diferentes valores de $B$ utilizados .....	72
<b>Figuras 5.4b:</b> Razões $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$ para os modelos simples e completo comparando-se os modelos de colapso sem e com grãos e para os diferentes valores de $B$ utilizados .....	73
<b>Figura 5.5:</b> Diagrama esquemático das reações mais importantes dos modelos de colapso e puramente químico .....	75
<b>Figura B.1:</b> Ilustração da colisão de um íon com uma molécula neutra.....	103
<b>Figura B.2:</b> O ângulo $\theta$ formado durante a colisão de um íon com uma molécula polar.....	105
<b>Figura B.3:</b> Gráficos da constante $c$ contra $\mu_D/\alpha^{1/2}$ para temperaturas entre 150 e 650 K, espaçadas em intervalos de 50 K .....	106

## LISTA DE TABELAS

	Página
<b>Tabela 1.1:</b> Moléculas observadas no meio interestelar organizadas pelo número de átomos que as constituem .....	17
<b>Tabela 3.1:</b> Moléculas isotópicas observadas no meio interestelar organizadas pelo número de átomos que as constituem .....	40
<b>Tabela 4.1:</b> Apresentação dos diferentes parâmetros iniciais utilizados nas simulações de colapso e dos diversos resultados obtidos .....	50
<b>Tabela 4.2:</b> Moléculas usadas no modelo simples com suas respectivas abundâncias iniciais .....	52
<b>Tabela 4.3:</b> Moléculas usadas no modelo completo .....	53
<b>Tabela 4.4:</b> Momentos de dipolo e polarizabilidades de moléculas e os valores calculados de $c$ .....	55
<b>Tabela 4.5:</b> Reações cujos coeficientes de taxa foram calculados pela teoria ADO ....	57
<b>Tabela A.1:</b> Lista de moléculas observadas no meio interestelar e circunstelar dispostas em ordem cronológica de suas descobertas .....	97

# SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....	14
1.1 - Retrospectiva histórica .....	14
1.2 - Motivação .....	17
1.3 - Objetivos e organização da dissertação .....	18
CAPÍTULO 2 - O MEIO INTERESTELAR .....	20
2.1 - Introdução .....	20
2.2 - O gás interestelar .....	20
2.3 - Os grãos de poeira .....	21
2.4 - Partículas energéticas .....	22
2.5 - Campo magnético .....	23
2.6 - Os objetos interestelares .....	23
2.6.1 - Envelopes circunstelares .....	23
2.6.2 - Nebulosas planetárias .....	24
2.6.3 - Novas .....	25
2.6.4 - Remanescentes de supernovas .....	25
2.6.5 - Gás coronal .....	26
2.6.6 - Nuvens moleculares .....	27
2.6.6.1 - Nuvens difusas .....	27
2.6.6.2 - Nuvens moleculares gigantes .....	28
2.6.6.3 - Nuvens moleculares escuras .....	28
2.6.6.3.1 - Colapso das nuvens moleculares .....	29
CAPÍTULO 3 – A QUÍMICA E SEUS PROCESSOS .....	32
3.1 - Introdução .....	32
3.2 - Reações de formação de moléculas .....	33
3.2.1 - Reações íon-molécula neutra .....	33
3.2.2 - Reações neutro-neutro .....	34
3.2.3 - Associação radiativa direta .....	35
3.2.4 - Associação radiativa inversa .....	35

3.2.5 - Recombinação radiativa .....	36
3.2.6 - Recombinação dissociativa .....	36
3.2.7 - Reações de troca de carga .....	37
3.2.8 - Ligamento radiativo .....	37
3.2.9 - Desligamento associativo .....	37
3.2.10 - Reações de neutralização mútua .....	38
3.3 - Reações de destruição de moléculas .....	38
3.3.1 - Fotoionização .....	38
3.3.2 - Fotodissociação .....	39
3.3.3 - Fotodesligamento .....	39
3.4 - Os isótopos .....	40
3.5 - Cinética química .....	43
CAPÍTULO 4 - MODELOS .....	47
4.1 - Introdução .....	47
4.2 - Modelo físico .....	47
4.3 - Modelo químico .....	51
4.4 - Estimativa dos coeficientes de taxa .....	55
4.5 - Química na superfície dos grãos .....	59
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	61
5.1 - Introdução .....	61
5.2 - Resultados .....	61
5.2.1 - Modelos puramente químicos .....	61
5.2.2 - Modelos colapsantes .....	65
5.2.3 - Comparação dos dados obtidos com os observacionais .....	74
5.2.4 - A química .....	75
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	76
REFERÊNCIAS .....	78
APÊNDICE A - MOLÉCULAS INTERESTELARES E CIRCUNSTELARES .....	97
APÊNDICE B - TEORIAS DE LANGEVIN E ADO .....	102
APÊNDICE C - MÉTODO NUMÉRICO .....	107

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1 Retrospectiva histórica

Ao lado de nosso satélite natural, a Lua, podemos nos encantar com a beleza de inúmeras estrelas que iluminam nosso céu durante todas as noites. É, portanto, de comum acordo a existência de um meio estelar no universo.

Do mesmo ponto de vista, poderíamos também dizer que o espaço que permeia essas estrelas, denominado meio interestelar, é um espaço vazio, desprovido de qualquer objeto. Mas, com muito cuidado, se observarmos a constelação do Cruzeiro do Sul, podemos notar uma região mais escura do que a vizinhança ao seu redor. Da mesma forma, se observarmos também a região onde se localizam as Três Marias, é de se notar certa nebulosidade brilhante ao seu redor.

Estes exemplos, dentre outros, nos levam a imaginar que o meio interestelar não é tão vazio quanto possa parecer. De fato, se tomarmos posse agora de ferramentas mais poderosas para observação do céu, como os telescópios, podemos claramente enxergar os mais diversos objetos que povoam o meio interestelar. Um exemplo disso são as nuvens moleculares, que são sítios de formação de estrelas.

Os astrônomos gregos Hiparco e Ptolomeu já registravam a existência de "nuvens de estrelas". Em 1610, dois anos após a invenção do telescópio, a nebulosa de Órion, que a olho nu parece uma estrela, foi descoberta pelo francês Nicolas-Claude Fabri de Peiresc. No início do século XVIII, os astrônomos concentraram suas observações na localização de cometas,



atividade cujo subproduto foi a descoberta de muitas nebulosas brilhantes. A mais extensa compilação desse trabalho foi realizada pelo francês Charles Messier, em 1781, e pelo britânico William Herschel e seu filho John, entre o início e meados do século XIX.

A invenção da fotografia representou uma verdadeira revolução na compreensão das nebulosas, pois permitiu o registro de detalhes que são invisíveis a olho nu. Na década de 1880, fotografou-se pela primeira vez a nebulosa de Órion. Outro grande avanço foi a possibilidade de se estudar a natureza dos corpos celestes por meio da espectroscopia, pois é grande a diferença entre os espectros de uma estrela e de um gás frio. Graças a isso foi possível distinguir galáxias de nebulosas.

Foi então que Hartmann (1904) observou linhas de absorção do íon  $\text{Ca}^+$  vindas de uma região que ficava no caminho da estrela  $\delta$  Orionis, que estava observando. Ele sugeriu, portanto, que havia naquela região alguma nuvem composta de cálcio. Kapteyn (1909) também reafirmou a possibilidade da existência de gás de baixa densidade no meio interestelar para que pudessem ser explicadas as linhas observadas por Hartmann. Alguns anos mais tarde, Heger (1919) observou linhas de Na, que já haviam sido previstas por Slipher (1909).

Mesmo assim, ainda não era aceita a idéia da existência de moléculas nesse meio. Essa idéia começou a ser repensada, quando Eddington (1926) sugeriu que a presença de moléculas no meio interestelar era a forma mais plausível para tentar explicar a absorção da radiação proveniente das estrelas de fundo. A mesma hipótese foi apresentada por Russel (1935) para tentar explicar os perfis observados por Merrill (1934).

As hipóteses se confirmaram quando Swings e Rosenfeld (1937) detectaram a primeira molécula, o CH, cujas linhas eram observadas na direção de  $\zeta$  Ophiuchi. Poucos anos depois, duas outras moléculas também foram identificadas: o CN (McKELLAR, 1940) e o  $\text{CH}^+$  (DOUGLAS; HERZBERG, 1941).

Durante duas décadas não foi observada mais nenhuma outra molécula no meio interestelar. Até então as observações eram feitas com o auxílio de telescópios ópticos, mas com a invenção dos radiotelescópios, os astrônomos começaram a fazer observações de linhas espectrais na faixa das ondas de rádio.

Com essa ferramenta, a molécula de OH foi observada por Weinreb et al. (1963). Os anos posteriores foram importantes, pois todos se surpreenderam com a descoberta de compostos complexos, como o  $\text{NH}_3$  (CHEUNG et al., 1968), o  $\text{H}_2\text{O}$  (CHEUNG et al., 1969), o  $\text{H}_2\text{CO}$  (SNYDER et al., 1969) e o  $\text{HCO}^+$  (BUHL; SNYDER, 1970).

É grande a variedade de moléculas encontradas no meio interestelar. Elas podem ser radicais, óxidos, hidretos, sulfetos ou ter origem orgânica, como aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos e éteres. O nível da complexidade das moléculas encontradas também aumentou consideravelmente ao longo do tempo, pois já foram observadas moléculas com forma geométrica cíclica ou linear, muitas delas podem apresentar ligações duplas e triplas entre seus carbonos ou podem ser encontradas nas formas iônicas ou neutras.

Elas podem ter átomos bem pesados em sua constituição, como por exemplo, o cianeto de magnésio ( $\text{MgCN}$ ), o dicarbeto de silício ( $\text{SiC}_2$ ) e o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ). O ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ), o ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), o metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), a metilamina ( $\text{H}_3\text{CNH}_2$ ), o benzeno ( $\text{H}_6\text{C}_6$ ), o etanal ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) e a acetona ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ) são alguns exemplos das moléculas orgânicas já detectadas. A maior molécula detectada até hoje é a cianodecapentaína ( $\text{HC}_{11}\text{N}$ ), observada por Bell et al. (1997) na nuvem TMC-1. Três anos mais tarde, Hollis, Lovas e Jewell (2000) detectaram o açúcar glicolaldeído ( $\text{CH}_2\text{OHCHO}$ ), cuja descoberta animou os cientistas que se interessam por explicações sobre a origem da vida, pois esta molécula pode reagir com outra molécula de açúcar, formada por 3 átomos de carbono, e formar a ribose, que é a espinha dorsal das moléculas de DNA.

Até o momento, foram identificados mais de 160 compostos moleculares no meio interestelar, desde os mais simples até aqueles contendo 13 átomos. Esses compostos fornecem informações das condições físicas das regiões em que estão localizados através de interpretações detalhadas dos processos moleculares na fase gasosa e da análise de seus espectros formados por transições rotacionais e vibracionais. Adicionalmente, a compreensão dos processos moleculares pode fornecer dados sobre a história evolutiva desses meios.

Estas moléculas, desde a primeira observada em 1937 até as mais atuais, estão listadas na Tabela 1.1, onde estão organizadas conforme o número de átomos que as constitui. Esta tabela foi construída com base nos dados contidos no trabalho de Charnley e Rodgers (2008) e complementada com as informações encontradas no site *www.astrochemist.org*.

Todas essas moléculas podem ser encontradas também no Apêndice A, que apresenta uma lista com mais informações sobre elas. Nesta lista, as moléculas estão organizadas de forma cronológica, conforme os anos em que foram descobertas. Também na lista estão indicadas as publicações que relataram a identificação dessas moléculas no meio interestelar e circunstar e o local aonde elas foram vistas pela primeira vez.

**Tabela 1.1:** Moléculas observadas no meio interestelar organizadas pelo número de átomos que as constituem.

Número de Átomos								
2	3	4	5	6	7	8	9	≥10
CH	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	HC <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CHO	HCOOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	HC <sub>9</sub> N
CN	HCO <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> CO	HCOOH	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> CCH	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
CH <sup>+</sup>	HCN	HNCO	CH <sub>2</sub> NH	NH <sub>2</sub> CHO	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	HC <sub>11</sub> N
OH	OCS	H <sub>2</sub> CS	NH <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub> SH	CH <sub>2</sub> CHCN	CH <sub>3</sub> COOH	HC <sub>7</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
CO	H <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> N	H <sub>2</sub> CCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HC <sub>5</sub> N	H <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
H <sub>2</sub>	HNC	HNCS	C <sub>4</sub> H	C <sub>5</sub> H	C <sub>6</sub> H	CH <sub>2</sub> OHCHO	C <sub>8</sub> H	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
SiO	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	HOCO <sup>+</sup>	SiH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> NC	c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO
CS	C <sub>2</sub> H	C <sub>3</sub> H	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	HC <sub>2</sub> CHO	CH <sub>2</sub> CHOH	CH <sub>2</sub> CHCHO	C <sub>8</sub> H <sup>-</sup>	CO(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>
SO	SO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> O	CH <sub>2</sub> CN	H <sub>2</sub> CCCC	C <sub>6</sub> H <sup>-</sup>	CH <sub>2</sub> CCHCN	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H
SiS	HDO	HCNH <sup>+</sup>	C <sub>5</sub>	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>		NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN		CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N
NS	HCO	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	SiC <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> N				C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCHO
C <sub>2</sub>	HNO	C <sub>3</sub> S	H <sub>2</sub> CCC	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>				C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN
NO	OCN <sup>-</sup>	c-C <sub>3</sub> H	CH <sub>4</sub>	HC <sub>4</sub> N				
HCl	HCS <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	HCCNC	c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O				
NaCl	HOC <sup>+</sup>	HC <sub>2</sub> N	HNCCC	CH <sub>2</sub> CNH				
AlCl	c-SiC <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CN	H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> N <sup>-</sup>				
KCl	MgNC	SiC <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sup>-</sup>					
AlF	C <sub>2</sub> S	CH <sub>3</sub>	CNCHO					
PN	C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> N <sup>-</sup>						
SiC	CO <sub>2</sub>	PH <sub>3</sub>						
CP	CH <sub>2</sub>	HCNO						
NH	C <sub>2</sub> O	HOCN						
SiN	NH <sub>2</sub>	HSCN						
SO <sup>+</sup>	NaCN							
CO <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> O							
HF	MgCN							
LiH	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>							
SH	SiCN							
FeO	AlNC							
N <sub>2</sub>	SiNC							
CF <sup>+</sup>	HCP							
O <sub>2</sub>	CCP							
PO								
AlO								

## 1.2 Motivação

O hidrogênio molecular é o composto mais abundante nas nuvens moleculares, porém não possui momento de dipolo, conseqüentemente não pode ser observado através de transições rotacionais. A segunda molécula mais abundante é o CO, sendo que seus níveis rotacionais, bem como de seus isótopos ( $C^{17}O$ ,  $C^{18}O$ ,  $^{13}CO$ ,  $^{13}C^{17}O$  e  $^{13}C^{18}O$ ) e de seus respectivos íons, são facilmente excitados nas nuvens moleculares escuras. Por causa da sua grande abundância, nas regiões mais densas o CO apresenta linhas opticamente espessas. Assim sendo, nessas regiões são observadas as transições rotacionais de seus isótopos, principalmente o  $C^{18}O$  e o  $C^{17}O$ , cujas linhas mostram profundidades ópticas menores (e.g. BENSCH et al., 2001; CRAPSI et al., 2004; JORGENSEN; SCHÖIER; LADD, 2004;

MYERS, 1983; VAN DISHOECK, 2002; VILAS BOAS; MYERS; FULLER, 1994; WOUTERLOOT; BRAND; HENKEL, 2005).

De acordo com as observações de condensações de nuvens escuras, grandes variações na razão  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$  são observadas dentro da própria nuvem e de nuvem para nuvem (e.g. WOUTERLOOT; BRAND; HENKEL, 2005). Atualmente é bem aceito que razões  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$  maiores que 7,5 podem ser explicadas por processos de fotodissociação, isto é, o campo de radiação interestelar que banha a nuvem governa os processos químicos, sendo a reação química de fracionamento  $^{13}\text{C}^+ + \text{CO} \rightarrow ^{12}\text{C}^+ + ^{13}\text{CO}$  a mais importante. Essa reação responderia pelo aumento da abundância de  $^{13}\text{CO}$  em relação ao  $\text{C}^{18}\text{O}$  na periferia das nuvens (e.g. FEDERMAN et al., 2003; RIDGE et al., 2003).

Na direção de nuvens moleculares gigantes que formam estrelas massivas, Penzias (1981) deduziu o valor de 3,65 para a razão  $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$ , valor utilizado em modelagens do meio interestelar. No entanto, Ladd (2004) e Wouterloot, Brand e Henkel (2005) mostraram que essa razão tende a cair nas regiões mais densas das nuvens moleculares escuras. Ladd (2004) sugere que a fotodissociação é a responsável por esse decréscimo. Por outro lado, Wouterloot, Brand e Henkel (2005) sugerem fracionamento químico. Em suma, os processos químicos responsáveis pelo decréscimo da razão em questão, com o aumento da densidade, não estão claros.

Além dos processos químicos, processos físicos podem influenciar as variações das razões observadas, tais como o colapso gravitacional.

### **1.3 Objetivos e organização da dissertação**

O presente trabalho tem por objetivo analisar a influência do colapso gravitacional de uma nuvem esférica na síntese dos isótopos do CO.

A dissertação é composta de 6 capítulos. O meio interestelar é o tema tratado no Capítulo 2, que discute os elementos que o compõe, tais como gás, grãos, partículas energéticas e campo magnético. Além disso, são descritos alguns dos objetos que definem esse meio, como, por exemplo, as nebulosas planetárias, novas, remanescentes de supernovas e nuvens moleculares. Devido a sua importância neste trabalho, no que diz respeito ao estudo da sua influência na evolução de espécies químicas, o colapso gravitacional de tais nuvens moleculares também é visto nesse Capítulo.

Os diversos processos químicos na fase gasosa que são responsáveis pela produção e destruição de moléculas no meio interestelar são apresentados no Capítulo 3. A produção de isótopos no meio interestelar é também discutida nesse Capítulo, bem como um estudo sobre cinética química.

No Capítulo 4, encontra-se uma descrição completa dos modelos físicos e químicos que foram desenvolvidos para o estudo da evolução das abundâncias químicas, bem como os resultados dos cálculos dos coeficientes de taxa para algumas reações.

Por fim, no Capítulo 5 são discutidos os resultados obtidos através dos modelos desenvolvidos e no Capítulo 6, as perspectivas para trabalhos futuros.

## **CAPÍTULO 2**

### **O MEIO INTERESTELAR**

#### **2.1 Introdução**

O meio interestelar apresenta densidades que variam desde 1 até milhares de átomos por centímetro cúbico. É composto basicamente por 95% de gás e 5% de poeira que aparecem misturados e distribuídos de forma homogênea, além da presença de partículas energéticas que varrem todo o espaço interestelar. Juntos, gás e grão ocupam cerca de 20% da massa da nossa galáxia, estando o restante da massa concentrado nas estrelas. Esta seção tem por finalidade apresentar e discutir a composição e estrutura de tais componentes do meio interestelar.

#### **2.2 O gás interestelar**

A composição do gás interestelar é conhecida através de estudos espectroscópicos de linhas de absorção e emissão. A maneira com que um gás se excita ou deixa de ser excitado depende da temperatura, densidade e abundância das espécies. Logo, as linhas produzidas contêm informação sobre as condições físicas do meio interestelar.

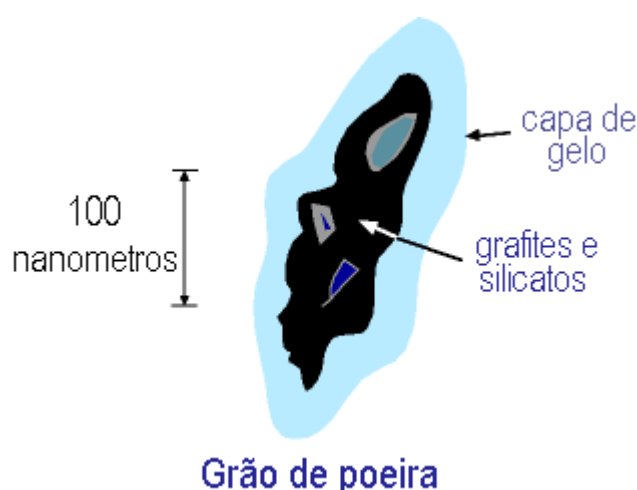
Existem algumas diferenças quando se comparam os espectros provenientes das estrelas com aqueles vindos do meio interestelar. Em relação à largura das linhas espectrais, as estrelas apresentam linhas mais largas do que o gás frio e menos denso do meio interestelar. As estrelas têm um espectro de corpo negro com linhas de absorção e emissão e

as nuvens moleculares apresentam, geralmente, linhas de emissão características do gás frio que as compõem.

A constituição do gás no meio interestelar é parecida com a das estrelas: aproximadamente 90% é hidrogênio atômico ou molecular, 9% é hélio e os 1% restantes estão na forma de elementos mais pesados. Em relação à distribuição do gás dentro da galáxia, é notável que as zonas mais internas sejam mais ricas em elementos pesados do que nas zonas externas. A abundância desses elementos pesados, tais como o carbono, oxigênio, silício, magnésio e ferro, é muito mais baixa no meio interestelar do que no sistema solar e nas estrelas. A explicação mais provável é que estes elementos pesados encontram-se na poeira interestelar.

### 2.3 Os grãos de poeira

A poeira interestelar tem composição mais complexa do que o gás interestelar, sendo constituída de aglomerados de átomos e moléculas no estado sólido. Há evidências de observações no infravermelho de que a poeira é constituída de silicatos, carbono, ferro e traços de outros elementos químicos pesados. Nas regiões mais frias, a poeira provavelmente contém uma capa de “gelo sujo” (veja Figura 2.1), uma mistura congelada de água contaminada com alguns traços de amônia, metano e outros elementos químicos, que é muito parecida com a composição da cauda dos cometas do nosso sistema solar.



**Figura 2.1:** Ilustração simplificada de um grão de poeira interestelar.  
Fonte: <http://www.if.ufrgs.br/oei/cgu/interm/interm.htm>

A formação da poeira provavelmente ocorre nas camadas mais externas das estrelas gigantes vermelhas e supergigantes, nebulosas planetárias ou ainda nas novas e supernovas.

Os discos proto-estelares também podem ser meios que favorecem a formação dos grãos, por serem ambientes com densidades e temperaturas relativamente altas.

O diâmetro típico de uma partícula de poeira é de  $10^{-7}$  m, comparável em tamanho ao comprimento de onda da luz visível. Como os comprimentos das ondas de rádio e infravermelho são maiores que  $10^{-7}$  m, então podemos dizer que as regiões que contém poeira e gás interestelar se tornam transparentes quando são observadas com estes comprimentos de onda. Por outro lado, estas regiões se tornam opacas quando são observadas em comprimentos de onda pequenos, como o ultravioleta e os raios X.

A poeira interestelar possui como principal efeito a extinção ou atenuação da luz das estrelas. A extinção é causada basicamente por dois processos físicos: o espalhamento, no qual o fóton é desviado da linha de visada; e a absorção, na qual a energia absorvida é convertida em energia interna do grão, tendo como resultado seu aquecimento e emissão no infravermelho.

As estrelas produzem luz que não é polarizada, no entanto, a presença dos grãos produz o efeito de uma lâmina polarizadora, fazendo com que a luz tenha um certo grau de polarização. Essa polarização é atribuída à presença de grãos de poeira alongados no meio interestelar e alinhados com a direção do campo magnético.

## 2.4 Partículas energéticas

O meio interestelar também é “povoado” por partículas energéticas (elétrons, prótons, partículas alfa e núcleos de elementos pesados) sendo também conhecidas como raios cósmicos. Os raios cósmicos atravessam o meio interestelar com velocidades próximas às da luz, podendo ter energia da ordem de  $10^9$  a  $10^{18}$  eV, ou seja, podem ter energias desde a faixa de ondas de rádio até a faixa dos raios gama. Podem penetrar no interior de nuvens moleculares densas, aquecendo e ionizando o gás através do processo de fotoionização.

A origem dos raios cósmicos ainda não é bem conhecida, mas é possível que sejam produzidas em explosões de supernovas (SHAVIV; NAKAR; PIRAN, 2009). A análise dos rastros deixados por núcleos pesados em meteoritos e em amostras lunares mostra que o fluxo de raios cósmicos não sofreu alterações sensíveis nos últimos  $5,0 \cdot 10^7$  anos (MACIEL, 2002).

Quanto às abundâncias dos elementos nos raios cósmicos, estes apresentam um excesso de lítio, berílio, boro e  $^3\text{He}$ . Isto é explicado pelas colisões de alta energia de elementos como o carbono, nitrogênio e oxigênio com átomos de hidrogênio, que têm seus



prótons e nêutrons arrancados através dessas colisões. Quanto à sua natureza, são em maior parte partículas carregadas, compostas por: 86% de prótons, 11% de núcleos de hélio (partículas alfa), 2% de elétrons, 1% de núcleos mais pesados e menos que 1% de pósitrons.

## 2.5 Campo magnético

Muitos são os métodos utilizados para inferir o valor e a orientação do campo magnético da nossa galáxia. Um dos mais importantes é a observação dos pulsos de estrelas de nêutrons, que são estrelas que giram sobre si mesmas com alta velocidade, onde se podem detectar feixes de radiação uma vez a cada rotação. Os pulsos emitidos saem dessas estrelas com uma determinada polarização linear. Para frequências próximas, é possível medir o ângulo de rotação desse feixe, cujo valor é proporcional à componente do campo magnético paralela à direção de propagação. Dessa forma, é possível obter o valor do campo magnético da galáxia, que é da ordem de  $10^{-6}$  Gauss.

Os grãos de poeira têm importância no estudo dos campos magnéticos no sentido de poderem mostrar a direção do mesmo, características que não são fornecidas por outros métodos. Através disso, foi possível observar que o campo magnético parece estar alinhado com os braços espirais da nossa galáxia.

## 2.6 Os objetos interestelares

### 2.6.1 Envelopes circunstelares

As gigantes vermelhas são estrelas que possuem massa inicial que varia de 1 a 8 massas solares e possuem temperatura efetiva de 2000 a 3500 K. Nessas estrelas, quando todo o hidrogênio em seu núcleo é convertido em hélio, o núcleo se contrai e começa a queimar o H ao seu redor, a estrela entra na fase de gigante vermelha. O núcleo continua a se contrair e o envelope da estrela se expande e se torna instável. Dependendo de sua massa, o núcleo se contrai mais e pode ocorrer a fusão do hélio, produzindo  $^{12}\text{C}$  e, através da captura de partículas  $\alpha$ , o  $^{12}\text{C}$  produz o  $^{16}\text{O}$ . Eventualmente, o He é consumido no núcleo, deixando um núcleo de carbono/oxigênio rodeado por duas conchas de queima de H e He. A fonte primária de luminosidade da gigante é a queima do H, mas, periodicamente, o He também pode ser queimado gerando pulsos térmicos. Estes pulsos geram uma zona convectiva que se estende

para todas as outras zonas. Este processo traz material do interior para a superfície da estrela, mas também forma um extenso envelope que pode ter  $10^4$  a  $10^5$  raios estelares (FORESTINI; CHARBONNEL, 1997).

As gigantes perdem cerca de 80% de sua massa em forma de envelope, a uma taxa de  $10^{-5}$  a  $10^{-3}$  massas solares por ano (WILLSON, 2000). Estes envelopes são considerados verdadeiros laboratórios químicos, pois, como por exemplo, no envelope da estrela IRC+10216, foram detectadas mais de 50 espécies moleculares, incluindo espécies como  $C_8H$ ,  $C_3S$ ,  $SiC_3$  e  $AlNC$ . Compostos que contêm magnésio e sódio também foram detectados no envelope dessa estrela (ZIURYS, 2006).

Por sua vez, as estrelas de maiores massas, do tipo O e B (8-30 massas solares), quando terminam de queimar o H em seu núcleo, experimentam intensa perda de massa ( $10^{-5}$  a  $10^{-3}$  massas solares por ano) durante  $10^3$  a  $10^4$  anos antes de se tornarem supernovas. Essas estrelas, conhecidas como supergigantes vermelhas, possuem uma temperatura efetiva de 3.500 a 4.000 K. No entanto, ainda existem muitas incertezas relativas à sua evolução (VAN LOON et al., 2005).

## 2.6.2 Nebulosas planetárias

As nebulosas planetárias são invólucros de gás ionizado em expansão, desprendidos de estrelas pequenas de aproximadamente 1 a 8 massas solares, no final de suas vidas, já na fase de pós-gigante vermelha (FRANKOWSKI; SOKER, 2009). O resto da estrela segue a sua evolução até se transformar numa anã branca, que vai se esfriando de tal maneira que não consegue ionizar o gás da nebulosa planetária que expeliu. Esse gás se expande e se afasta da sua estrela geradora até que se dilui e se confunde com o meio interestelar. Esse processo, desde sua formação até sua mistura com outros gases, é extremamente curto em relação às idades estelares, durando cerca de 10.000 anos (KWOK; SU, 2005).

As nebulosas planetárias têm esse nome porque se parecem com planetas gigantes, quando são observados por telescópios óticos pequenos. São geralmente objetos tênues e nenhum é visível a olho nu. Possuem temperatura em torno de 10.000 K e são compostos de gás rarefeito, com densidade entre 100 e  $10.000 \text{ cm}^{-3}$  (OSTERBROCK; FERLAND, 2005), que diminui conforme o gás vai se expandindo.

A primeira nebulosa planetária observada foi a Dumbbell, descoberta por Charles Messier em 1764 (KWOK, 2000). Outras muito conhecidas são a Nebulosa do Anel, na

constelação de Lira, a Nebulosa da Águia; a de Hélix, em Aquário e a do Olho de Gato, em Dragão.

As nebulosas planetárias são objetos importantes para a evolução química das galáxias, fornecendo material para o meio interestelar e enriquecendo-o com elementos pesados.

### **2.6.3 Novas**

Em sistemas binários próximos, quando uma das companheiras, devido à evolução natural, começa a expandir-se, parte do material pode cair sobre a outra formando um disco de acreção. Se a companheira for uma estrela que está na seqüência principal, não se observa outra coisa de maior efeito, mas se for uma anã branca, pode ocorrer uma nova.

A queda súbita de muito gás na superfície da anã pode elevar sua temperatura de  $2,0 \cdot 10^8$  a  $3,0 \cdot 10^8$  K, disparando reações termonucleares e formando uma nova. As explosões lançam grandes quantidade de material, aproximadamente  $2,0 \cdot 10^{-4}$  massas solares, e podem ter sua luminosidade aumentada por um fator de um milhão no intervalo de alguns dias (PONTEFRACCT; RAWLINGS, 2004; HOPPE et al., 2000).

O material ejetado é rico em C, N, O e outro elementos químicos pesados, cuja abundância é de 10 a 100 vezes maior que a abundância cósmica. Transições vibracionais das moléculas CO, CH, H<sub>2</sub>, SiO, SiC e SiO<sub>2</sub> foram observadas nessas ejeções, bem como grãos compostos de grafite e silicatos (PONTEFRACCT; RAWLINGS, 2004).

### **2.6.4 Remanescentes de supernovas**

Os remanescentes de supernovas são nuvens esparsas, amorfas e brilhantes formados de gás ionizado ejetado de explosões de supernovas. Em média ocorre uma explosão de supernova a cada 40 anos na nossa galáxia (HOPPE et al., 2000) e é uma explosão tão violenta que durante meses ela apresenta luminosidade comparável a uma galáxia de 100 bilhões de estrelas.

O material ejetado varre o meio interestelar circundante por cerca de 200 anos, criando um choque com velocidade entre 2.000 e 10.000 Km/s. Esse choque lentamente vai desacelerando e o gás vai se esfriando e se misturando no meio interestelar durante um período de 10.000 anos.

O remanescente de supernova em expansão pode induzir a formação de estrelas devido à compressão de nuvens moleculares que estão próximas (PREIBISCH; ZINNECKER, 2001). Por outro lado, se a nuvem não é capaz de perder a energia dessa compressão, então a turbulência aumenta consideravelmente, fazendo com que se impeça a formação de estrelas no local (KREBS; HILLEBRANDT, 1983).

Os remanescentes de supernova são importantes para enriquecer o meio interestelar com metais e com os demais elementos da tabela periódica. Exemplos de remanescentes de supernova muito conhecidos são: a nebulosa do Caranguejo, em Touro, cuja explosão foi avistada pelos chineses em 1054 durante o dia; a Nebulosa do Véu da Noiva, em Cisne; e a Nebulosa da Vela.

### 2.6.5 Gás coronal

Há no meio interestelar gases com temperatura de  $10^5$  a  $10^6$ K (SPITZER, 1990). Esse gás é chamado de coronal, por analogia com a coroa solar. Gás interestelar é aquecido a temperaturas acima dessa faixa por explosões de supernovas (COX; SMITH, 1974). Nessas temperaturas, o gás irradia raios-X e esfria a cerca de  $10^4$ K, onde ele pode permanecer até que seja aquecido novamente por uma outra explosão.

Quando a estrela explode cria ondas de choque que aquecem o gás e formam cavidades ou bolsões no meio interestelar. Por esta razão, no disco da galáxia, pelo menos, o gás coronal tende a existir em bolsões de densidade muito baixa, com menos de  $0,01 \text{ cm}^{-3}$ . É suposto que o nosso Sol está localizado em um bolsão, chamado de Bolha Local, com um raio de 100 parsecs (pc), contendo gás coronal que produz radiação em energias abaixo de 0,25 keV (McCAMMON; SANDERS, 1990).

O grande brilho do pólo galáctico levou alguns pesquisadores a sugerir que pelo menos parte da sua radiação é devido ao gás coronal no halo galáctico, que é a região que circunda o disco principal da galáxia. Observações da radiação de fundo tendem a apoiar este ponto de vista (BURROWS; MENDENHALL, 1991; MARSHALL; CLARK, 1984), pois mostram que a abundância de íons, como o O VI (oxigênio cinco vezes ionizado), C IV (carbono três vezes ionizado) e Si IV (silício três vezes ionizado) encontrados nessas regiões, pode ser explicada pela fotoionização devido à radiação proveniente das estrelas do halo.

## 2.6.6 Nuvens moleculares

As nuvens moleculares preenchem não mais que 2 a 3% do volume total do espaço interestelar, mas a maioria delas está em intensa atividade de formação estelar. São muito numerosas e de aspecto muito diferente umas das outras. As observações de rádio e infravermelho mostram que as nuvens interestelares são frias e rarefeitas, muitas vezes não contando mais que  $100 \text{ cm}^{-3}$ .

Devido ao grande número de nuvens que já foram identificadas e à grande variedade de formas, temperaturas e densidades, elas têm sido classificadas de várias formas diferentes. Nas seções seguintes são apresentadas e discutidas as propriedades de cada uma dessas nuvens.

### 2.6.6.1 Nuvens difusas

As nuvens difusas são conhecidas como nebulosas de reflexão, pois refletem a luz de estrelas vizinhas que incide sobre elas (SHU, 1982). As nuvens difusas têm esse nome porque são nuvens bem estendidas, não contém uma fronteira bem definida e sua extinção visual é pequena, geralmente menor ou abaixo de 1,0 magnitude (KALER, 1997).

A primeira nuvem difusa descoberta foi a Nebulosa de Órion, em 1912, e ainda hoje é uma das mais estudadas. Outras nuvens desse tipo que podem ser citadas são: Nebulosa da Lagoa, Nebulosa da Tarântula e Nebulosa da Água.

Elas possuem temperatura da ordem de 100 K e apresentam certo grau de ionização causado pelo campo de radiação interestelar, tornando o gás visível. A luz é ligeiramente polarizada devido ao alinhamento de certas partículas ao campo magnético. Geralmente possuem cor azulada devido à dispersão ser mais eficiente na luz azul, mas existem nebulosas de reflexão vermelhas como é caso da nebulosa que rodeia Antares, uma estrela gigante.

Seu tamanho, sua forma e sua massa podem variar muito e há indícios de que deve haver uma pequena nebulosa difusa em torno de quase todas as estrelas. As maiores podem chegar a ter diâmetro de 40 pc, mas uma difusa típica mede cerca de 8 pc e tem densidade de  $100 \text{ cm}^{-3}$ . Várias moléculas já foram observadas no interior de nuvens difusas, como o CH, CS, CO, SO, H<sub>2</sub>S, HCS<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H, HCN e o H<sub>2</sub>CO, contudo a presença de moléculas nessas regiões ainda não é clara (LUCAS; LISZT, 2002).

### 2.6.6.2 Nuvens moleculares gigantes

As nuvens moleculares gigantes são regiões imensas de gás e poeira compostas principalmente de hidrogênio molecular (ANDERSON; BANIA; JACKSON, 2009). São importantes sítios de formação de estrelas de grande massa, como em 30-Doradus (HILL, 1994) e são encontradas principalmente nos braços espirais da galáxia (DAME, 1987).

A poeira dentro dessas nuvens é suficiente para bloquear a luz das estrelas de fundo de tal forma que elas aparecem como uma silhueta (DI FRANCESCO et al., 2006). Elas podem alcançar um diâmetro de 40 a 100 pc, têm densidades médias de  $10^2$  até  $10^3$   $\text{cm}^{-3}$ , massas de  $10^6$  massas solares e temperaturas que vão de 10 a 20 K.

As nuvens moleculares gigantes podem formar subestruturas complexas em forma de filamentos, esferas e grupos irregulares (WILLIAMS; BLITZ; MCKEE, 2000). As partes mais densas dessas nuvens possuem densidades superiores a  $10^6$   $\text{cm}^{-3}$ , que podem ser mapeados com CO, NH<sub>3</sub> e N<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, por exemplo.

Muitas espécies moleculares conseguem sobreviver nessas nuvens, porque a sua extinção visual impede que a radiação penetre em seu interior e as destruam. A maior nuvem gigante já observada é a Sagittarius B2, situada próxima ao centro da galáxia, que possui densidade em torno de  $10^7$   $\text{cm}^{-3}$  e massa em torno de  $3,0 \cdot 10^6$  massas solares (SOLOMON; SETTI; FAZIO, 1978). Já foram encontradas nessa nuvem cerca de 50 moléculas distintas, sendo que as mais complexas observadas foram C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, HC<sub>11</sub>N e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN.

### 2.6.6.3 Nuvens moleculares escuras

As nuvens moleculares escuras, também são conhecidas como nuvens de absorção, pois são caracterizadas por absorver a luz das estrelas que se localizam atrás delas, em relação a um observador na Terra, o qual vê uma "mancha" negra no local, ou um vazio em determinada área do céu. Em outras palavras, ela parece uma silhueta porque ela delinea a luz das estrelas situadas atrás dela. Algumas nuvens moleculares escuras bem conhecidas são: a Cabeça de Cavalo, situada em Órion, e o Saco de Carvão, no Cruzeiro do Sul.

Uma nuvem molecular escura apresenta temperatura de 8 a 15 K, densidade de  $10^2$  a  $10^4$   $\text{cm}^{-3}$ , massa de 5 a 500 massas solares e tamanho de até 4 pc. Seus núcleos possuem temperatura de 10 K, densidade de  $10^5$   $\text{cm}^{-3}$ , massa de aproximadamente 1 massa solar e

tamanho entre 0,05 e 0,2 pc (CERNICARO, 1991; HJALMARSON; FRIBERG, 1988). As nuvens moleculares escuras são sítios de formação de estrelas de pequena massa.

Nas nuvens escuras encontram-se moléculas desde as mais simples, como CO, CN e OH, até complexas estruturas, como CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN. Estas moléculas são importantes porque nos permitem investigar as condições físicas dessas nuvens moleculares, através da análise de seus espectros (DI FRANCESCO et al., 2002).

### **2.6.6.3.1 Colapso das nuvens moleculares**

Sabe-se que menos da metade dos núcleos de nuvens moleculares que são observados possuem proto-estrelas em seus interiores (JESSOP; WARD-THOMPSON, 2000). No entanto, se a gravidade fosse o único agente responsável pelo colapso, haveria um excesso de formação estelar em relação ao que se observa hoje (ZUCKERMAN; PALMER, 1974). Nesse sentido, deve haver mecanismos que se opõem ao colapso gravitacional. Campo magnético (MOUSCHOVIAS, 1976), rotação (FIELD, 1978), turbulência (LARSON, 1981) e pressão térmica são agentes que podem se opor ao colapso gravitacional.

Um equilíbrio mantido pela rotação da nuvem só pode ser explicado se a força relacionada à rotação for maior que a do colapso. No caso das nuvens moleculares gigantes, essa afirmação só pode ser sustentada se a nuvem formar fragmentos menores, que são as condensações de nuvens, para que haja a conservação do momento angular. No entanto, existem algumas evidências de que as taxas de rotação nas nuvens moleculares são uniformemente baixas ou indetectáveis (ARQUILA; GOLDSMITH, 1986; SHU; ADAMS; LIZANO, 1987, FALLSCHEER et al., 2009; LADA et. al., 2003).

O papel desempenhado pelo campo magnético ainda é incerto. A contração da nuvem molecular durante a formação estelar pode vencer a força de resistência do campo magnético de duas formas: quando a força da gravidade é maior que a força magnética ou através da difusão ambipolar. O campo magnético congelaria os íons presentes na nuvem, enquanto que o gás neutro e a poeira sofrem a ação da gravidade acumulando massa nas regiões centrais da nuvem, mas não fluxo. Esse processo é denominado difusão ambipolar. Porém, não se tem observado diferenças na razão  $M/\Phi$  ( $M$  é a massa e  $\Phi$  é o fluxo magnético) entre o núcleo e o envelope (CRUTCHER; HAKOBIAN; TROLAND, 2008).

A turbulência, que é originada por ventos estelares, proto-estelares, explosões de supernovas, colisões de nuvens, etc. (NORMAN; SILK, 1980) tem um efeito estabilizador nas

nuvens moleculares, porque há redistribuição ou dissipação da energia cinética quando o choque entre as partículas constituintes dessas nuvens faz com que seja liberado calor. Esse processo pode levar cerca de  $10^5$  anos, que é um tempo muito pequeno se comparado ao tempo de vida estimado nas nuvens moleculares, que é de  $10^6$  anos (TROLAND; CRUTCHER, 2008).

No entanto, de acordo com Elmegreen (2000) as nuvens moleculares se formam em intersecções de fluxos turbulentos no meio interestelar. Para o referido autor, as nuvens moleculares, em geral, não são sistemas autogravitantes, e, portanto, se dissipam. A formação estelar ocorreria somente nas regiões suficientemente densas que seriam autogravitantes. Campos magnéticos estão presentes em sua teoria, mas são suficientemente fracos para serem energeticamente importantes.

Quando uma nuvem se encontra em equilíbrio dinâmico, observam-se linhas espectrais simétricas (MYERS; BENSON; HO, 1979; UNGERECHTS; WALMSLEY; WINNEWISSER, 1980) que indicam que o gás não está em movimento acelerado (KANDORI et al., 2005; TAFALLA et al., 2004). O perfil das linhas mostra apenas os movimentos internos (LEE; MYERS; TAFALLA; 2001; SCHNEE, 2007). Em sentido oposto, se estas nuvens estiverem realmente em colapso, então isso pode ser detectado pela assimetria das linhas espectrais, que resulta do movimento mecânico do gás. Evidências de colapso foram observadas em diversas condensações, porém as velocidades de colapso são relativamente lentas, da ordem de 0,05 a 0,1 km s<sup>-1</sup> (LEE; MYERS; PLUME, 2004).

A observação de linhas moleculares estreitas no glóbulo B68 levou Lada et al. (2003) a sugerirem que as condensações de nuvens moleculares são sustentadas pela pressão térmica. O aquecimento dessas condensações escuras se daria pelos raios cósmicos e formação de hidrogênio molecular na superfície dos grãos.

Quando os mecanismos acima citados não são mais capazes de vencer a força gravitacional, a instabilidade em direção ao seu centro aumenta, que, por sua vez, desencadeia o colapso e leva à formação de regiões menores, também colapsantes. O colapso representa a seqüência evolutiva das nuvens moleculares e pode levar à formação de proto-estrelas.

Quando é iniciado o colapso gravitacional de uma nuvem molecular, a temperatura da nuvem permanece constante (colapso isotérmico), pois o aquecimento desencadeado pela compressão do gás é balanceado pelo resfriamento por grãos de poeira e pelas moléculas, principalmente o CO. À medida que a nuvem e seus fragmentos se contraem, a densidade aumenta tanto que a radiação liberada pelas colisões não é mais capaz de escapar livremente e a temperatura começa a aumentar (BODENHEIMER, 1992). Quando a temperatura atinge



cerca de 2.000 K, a molécula de hidrogênio começa a se dissociar e toda a energia passa a ser utilizada nesse processo. Isso faz com que a temperatura e, conseqüentemente, a pressão diminuam, formando uma instabilidade que leva a um novo colapso gravitacional.

O núcleo, agora com uma densidade de cerca de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  e temperatura de  $10^7 \text{ K}$ , passa a conter uma proto-estrela e se mantém radiativo (YORKE; BODENHEIMER; LAUGHLIN, 1992). Já nas etapas finais, todo o restante do material da nuvem é depositado sobre o caroço proto-estelar até que a temperatura, no centro da condensação passa a ser tão grande que os núcleos de hidrogênio começam a se fundir para formar o hélio. A energia liberada nessa reação nuclear é suficiente para frear a força da gravidade e o colapso cessa. O material circundante remanescente que porventura não foi ainda agregado será repellido pelo vento gerado pela estrela.

## CAPÍTULO 3

### A QUÍMICA E SEUS PROCESSOS

#### 3.1 Introdução

No meio interestelar, as moléculas estão concentradas principalmente nas nuvens moleculares e em envelopes de estrelas evoluídas e seus processos de formação e destruição são dados basicamente na fase gasosa, com exceção às reações que podem ocorrer na superfície de grãos de poeira presentes nas nuvens moleculares. As condições físicas destas nuvens praticamente impedem que ocorram reações envolvendo três ou mais elementos químicos. Isso se deve à baixa densidade dessas nuvens e às suas baixas temperaturas, fazendo com que as reações exotérmicas tenham maior importância.

Há algumas diferenças básicas entre os processos de formação de moléculas em nuvens moleculares e os que conhecemos em laboratório. Por exemplo, moléculas muito reativas em laboratório, como o OH e o  $N_2H^+$  podem ser facilmente estudadas em nuvens moleculares, pois são destruídas mais lentamente nesses meios. Outras mais bem conhecidas, como o CO, são muito mais estáveis no meio interestelar do que em relação à Terra, pois as nuvens moleculares são regiões pobres em oxigênio e, em oposição, a atmosfera terrestre apresenta alta concentração desse gás, fazendo com que o CO se transforme rapidamente em  $CO_2$  (MACIEL, 2002).

Enfim, devido à grande importância de se estudar e compreender os mecanismos de formação e destruição de moléculas no meio interestelar, este capítulo apresenta e descreve os diversos processos químicos na fase gasosa que podem ocorrer nesses meios.

## 3.2 Reações de formação de moléculas

As moléculas podem ser formadas no meio interestelar através de diversos processos químicos. Os principais processos de formação são:

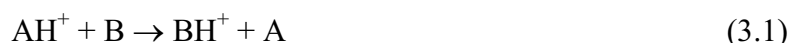
### 3.2.1 Reações íon-molécula neutra

A presença de íons nas nuvens moleculares é assegurada pela radiação ultravioleta ou penetração de partículas energéticas nesses meios. Os íons são ótimos reagentes, pois as cargas elétricas presentes neles resultam numa força de atração muito grande, favorecendo a reação. Isso faz com que esse tipo de reação desempenhe um papel importante na formação, por exemplo, de moléculas longas como os cianopoliacetilenos  $\text{HC}_9\text{N}$  e  $\text{HC}_{11}\text{N}$  (MACIEL, 2002).

Os coeficientes de taxa dessas reações são da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  e apresentam, de forma geral, pouca dependência com a temperatura. Esse é o motivo pelo qual um grande número de reações de tal tipo pode ser medido em laboratório (ANICICH, 1993).

Dependendo de suas particularidades, podemos classificar as reações íon-molécula neutra como:

*a) Reação de transferência de próton:* podem ser representadas por



e ocorrem geralmente se a reação for exotérmica e se a afinidade protônica de B for maior do que a de A.

*b) Reação de separação do H:* só diferem das reações de transferência de próton, porque nem sempre ocorrem em colisões exotérmicas (HERBST, 1987; DALGARNO, 1991). Elas são do tipo



Algumas reações desse tipo podem apresentar coeficientes de taxa dependentes da temperatura, sugerindo a existência de uma barreira de ativação entre os reagentes. A reação

(3.2), em geral, é seguida por reações de transferência de próton, produzindo íons mais pesados.

*c) Reação de Condensação:* nesta reação os átomos tendem a formar momentaneamente ligações menos estáveis que as existentes nos reagentes e formam H ou H<sub>2</sub> em seus produtos. Uma reação desse tipo pode ser



Este tipo de reação é importante para a formação de íons moleculares pesados (DALGARNO, 1993).

*d) Reação de eliminação de prótons:* seriam reações do tipo



De acordo com os dados experimentais, este tipo de reação não ocorre nas fontes astrofísicas (DULEY; WILLIAMS, 1984).

As reações íon-molécula neutra serão mais bem tratadas no Apêndice B, que se refere ao cálculo de coeficientes de taxa para esse tipo de reação, através dos métodos clássicos de Langevin e ADO.

### 3.2.2 Reações neutro-neutro

As reações neutro-neutro são do tipo

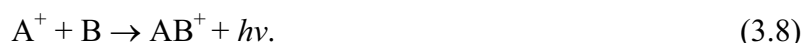


As colisões entre átomos neutros podem levar à formação de novas moléculas, cujas interações acabam sendo mais fracas, geralmente a força de van der Waals, do que nas reações íon-molécula.

Este tipo de reação, em geral, necessita de energia de ativação para quebrar as ligações químicas dos reagentes e formar as ligações dos produtos (DALGARNO, 1991; LEQUEUX; ROUEFF, 1991). Felizmente, algumas famílias de reação são consideravelmente rápidas, como as reações com átomos de carbono, sugerindo, neste caso, que não há nenhuma barreira de ativação. Por outro lado, reações com átomos de oxigênio e nitrogênio parecem mostrar barreiras de ativação, fazendo com que a reação se torne fortemente dependente da temperatura e apresentando coeficientes de taxa com valores típicos da ordem de  $10^{-10}$  a  $10^{-11}$   $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$  (DULEY; WILLIAMS, 1984).

### 3.2.3 Associação radiativa direta

As reações associativas radiativas são exemplificadas por

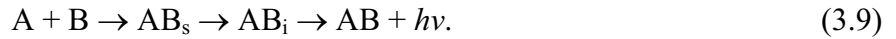


Neste processo, a energia liberada durante a reação é transportada pela radiação, fazendo com que a nova molécula AB não tenha energia suficiente para se separar. Este fato torna a associação radiativa um processo importante em regiões quentes e pobres em hidrogênio (ANDREAZZA; VICHETTI; MARINHO, 2009).

Quando estamos tratando de moléculas diatômicas, os coeficientes de taxa para este tipo de reação são da ordem de  $10^{-17}$   $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ , que é um valor muito pequeno para ser determinado diretamente em laboratório. Desta forma, cálculos teóricos envolvendo mecânica quântica, ou a teoria semi-clássica quando se trata de elementos químicos pesados, são empregados para essa finalidade. Agora, quando os reagentes são poliatômicos, os coeficientes aumentam para  $10^{-9}$   $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$  (WOODALL et al., 2007).

### 3.2.4 Associação radiativa inversa

É um processo similar à associação radiativa direta. O que diferencia, é que o complexo instável formado  $(AB)_s$ , decai para um estado intermediário estável,  $(AB)_i$ , através de interações spin-órbita. Este estado decai para um de menor energia mediante a emissão de radiação



A associação radiativa de duas espécies torna-se mais rápida à medida que aumenta a complexidade dos reagentes. Os coeficientes de taxa das reações são da ordem de  $\sim 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  para as espécies diatômicas e  $\sim 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  para as poliatômicas (LE TEUFF; MILLAR; MARKWICK, 2000).

### 3.2.5 Recombinação radiativa

É a reação em que um íon combina-se com um elétron, havendo emissão de fóton. Esquemáticamente:



As reações de recombinação radiativa são dominadas por processos muito rápidos que acabam controlando o nível de ionização nas nuvens moleculares. Em geral, usa-se uma aproximação teórica para estimar os valores dos coeficientes de reação que são da ordem de  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . A dependência com a temperatura também pode ser deduzida analiticamente, com um fator comumente usado de  $T^{-1/2}$  (BATES, 1990).

### 3.2.6 Recombinação dissociativa

Este tipo de reação é parecido com a recombinação radiativa, porém temos agora um íon molecular reagindo com o elétron, provocando a dissociação do íon. É considerado um dos mais complexos e um dos menos compreendidos processos de colisão (MITCHELL; BRIAN, 1990), porém seu papel é importante no meio interestelar pela sua capacidade de sintetizar moléculas neutras (MACIEL, 2002). A recombinação dissociativa pode ser representada por



Geralmente essas reações apresentam coeficientes de taxa da ordem de  $10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  tornando-se mais rápidas que as recombinações radiativas.

### 3.2.7 Reações de troca de carga

Em nuvens difusas não encontramos íons pelo efeito da radiação, mas estes íons podem ser obtidos por reações de troca de cargas do tipo



onde A pode ser um átomo ou molécula e  $B^+$  é um íon (DULEY, WILLIAMS, 1984; LE TEUFF; MILLAR; MARKWICK, 2000). As reações de troca de carga apresentam coeficientes de taxa em torno de  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (WOODALL et al., 2007).

### 3.2.8 Ligamento radiativo

Os íons negativos podem ser formados através da interação com elétrons presentes no meio interestelar, por meio de mecanismos conhecidos como ligamento radiativo



onde A pode ser um átomo ou molécula com afinidade eletrônica positiva.

São poucas as medidas feitas em laboratório para esse tipo de reação (PETRIE, 1996), pois a interação elétron-neutro neste processo é muito fraca. Desta forma, esperamos que seus coeficientes de taxa tenham valores menores do que os encontrados em reações de recombinação radiativa. De fato, os valores mais comuns de coeficiente de taxa para reações de ligamento radiativo são da ordem de  $10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , que são menores que os coeficientes de  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  encontrados nos processos de recombinação radiativa.

### 3.2.9 Desligamento associativo

É a reação onde os íons negativos podem ser destruídos pela ligação com moléculas neutras, formando outras moléculas neutras



onde o elétron formado pode carregar para fora qualquer excesso de energia gerado durante a reação, garantindo, assim, a estabilidade da molécula AB (LE TEUFF; MILLAR; MARKWICK, 2000). Coeficientes de taxa para essas reações apresentam valores de  $10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (WOODALL et al., 2007).

### 3.2.10 Reações de neutralização mútua

É a reação que ocorre entre íons negativos e positivos:



Este é um processo rápido, com coeficientes de  $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , que é dominado a grandes distâncias pela força de Coulomb, caracterizando, assim, seções de choque elevadas entre seus membros (ANDREAZZA, 1996).

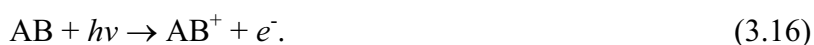
## 3.3 Reações de destruição de moléculas

É importante saber que os diversos processos acima citados também podem destruir moléculas já formadas. Além destes, outros tipos de processos podem ser responsáveis pela destruição de moléculas no meio interestelar, principalmente interações com fótons. Os principais mecanismos de destruição são:

### 3.3.1 Fotoionização

É o processo em que espécies moleculares conduzem à ionização (KIRBY, 1990). Tais processos podem ser dados de três formas:

*a) Fotoionização direta:* através da excitação rotacional ou vibracional, os íons estáveis são formados através de



*b) Fotoionização dissociativa:* quando a energia incidente é suficiente para provocar uma transição para o contínuo do íon, que pode ser dada por





É possível também, que esta reação produza os íons  $A^+$  e  $B^-$ , mas apenas em pequenas taxas.

*c) Autoionização:* onde o elemento A alcança um estado excitado através da absorção do fóton e decai logo em seguida, formando um íon e emitindo um elétron, segundo a reação



### 3.3.2 Fotodissociação

Este é o principal meio de destruição de moléculas em nuvens moleculares. As reações de fotodissociação são do tipo



Este processo ocorre principalmente quando as moléculas não estão protegidas por grãos de poeira ou quando estão nas bordas de nuvens, as quais, em geral, são destruídas pela radiação ultravioleta em escalas de tempo relativamente curtas, da ordem de centenas de anos (KIRBY, 1990).

### 3.3.3 Fotodesligamento

Os íons negativos também podem ser rapidamente destruídos por fótons, através de processos conhecidos como fotodesligamento



Este é um processo eficiente, desde que a energia de interação entre o elétron e o neutro formados seja baixa.

### 3.4 Os isótopos

Durante a sua vida, estrelas fundem núcleos de elementos químicos, como H e He, através de reações termonucleares para formar elementos mais pesados, principalmente o C, o N e o O. Em suas fases terminais, dependendo da massa que a estrela tiver, ela pode formar praticamente todos os elementos conhecidos na tabela periódica, que são devolvidos para o meio interestelar por meio de ventos estelares, nebulosas planetárias, novas ou supernovas. O resultado destes processos é que o meio interestelar fica cada vez mais enriquecido com elementos químicos pesados.

Os isótopos de elementos químicos também são formados por meio de reações termonucleares nos interiores estelares, mas a sua produção depende da natureza de tais reações. Por exemplo, os isótopos  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  e  $^{17}\text{O}$  são produzidos principalmente nas camadas mais exteriores de estrelas gigantes vermelhas. As estrelas gigantes podem produzir também  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ . Estrelas supergigantes e explosões de supernovas comumente produzem  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ . Novas produzem  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$  (TRURAN, 1977; HOPPE et al., 2000). A Tabela 3.1 traz algumas moléculas que contêm isótopos e que foram detectadas no meio interestelar.

**Tabela 3.1:** Moléculas isotópicas observadas no meio interestelar organizadas pelo número de átomos que as constituem.

Número de Átomos				
2	3	4	5	6
HD	HDO	NH <sub>2</sub> D	H <sup>13</sup> CCCN	<sup>13</sup> CH <sub>3</sub> OH
<sup>13</sup> CH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	<sup>15</sup> NH <sub>3</sub>	HC <sup>13</sup> CCN	CH <sub>3</sub> OD
<sup>17</sup> OH	DCN	HDCO	HCC <sup>13</sup> CN	
<sup>18</sup> OH	H <sup>13</sup> CN	H <sub>2</sub> <sup>13</sup> CO		
<sup>13</sup> CO	HC <sup>15</sup> N	H <sub>2</sub> C <sup>18</sup> O		
C <sup>17</sup> O	DNC			
C <sup>18</sup> O	HN <sup>13</sup> C			
<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O	H <sup>15</sup> NC			
<sup>13</sup> C <sup>17</sup> O	DCO <sup>+</sup>			
<sup>13</sup> CS	H <sup>13</sup> CO <sup>+</sup>			
C <sup>33</sup> S	HC <sup>17</sup> O <sup>+</sup>			
C <sup>34</sup> S	HC <sup>18</sup> O <sup>+</sup>			
<sup>29</sup> SiO	N <sub>2</sub> D <sup>+</sup>			
<sup>30</sup> SiO				
<sup>34</sup> SO				

Fonte: DULEY; WILLIAMS, 1984.  
BENSCH et al., 2001.

Para se determinar as abundâncias isotópicas em várias localizações no meio interestelar, são feitas comparações com os valores encontrados no Sistema Solar. Como o

Sol está na seqüência principal, é seguro dizer que a taxa de reações nucleares no seu interior é praticamente a mesma desde a sua formação e, portanto, qualquer diferença observada entre as abundâncias de isótopos vindos de qualquer lugar da galáxia e daqueles observados no Sol é causada pelo processo de enriquecimento do meio interestelar com elementos pesados provenientes das estrelas evoluídas.

Acredita-se que os isótopos do hidrogênio (o deutério D) e do hélio tenham sido formados em processos anteriores aos da formação das galáxias. Isto seria nos estágios mais remotos da evolução do Universo, mais especificamente na fase em que se deu início sua expansão, logo após o Big Bang. Essa é a hipótese mais aceita para explicar as abundâncias encontradas dos isótopos do hidrogênio e do hélio, já que eles não têm uma produção significativa no interior das estrelas. A grande maioria dos átomos de deutério se encontra na forma de HD, que é a molécula isotópica mais simples de ser encontrada, pois a abundância de H encontrada no meio interestelar é absurdamente grande. Isso justifica o fato de não ser comum a observação de deutério na forma D<sub>2</sub>, porque a abundância de deutério é tão pequena que a probabilidade de dois átomos desses se encontrarem para formarem uma molécula é muito remota.

Em relação ao carbono, acredita-se que a origem do seu isótopo <sup>13</sup>C é bem conhecida e que sua formação vem de fusões nucleares não-equilibradas para formação do carbono nos envelopes de gigantes vermelhas (TRURAN, 1977). Esse isótopo ao se associar a um átomo de oxigênio forma a molécula de <sup>13</sup>CO, que é uma molécula muito importante nos estudos de nuvens moleculares e outros objetos interestelares. As linhas espectrais do <sup>13</sup>CO são opticamente mais finas do que as linhas emitidas pelo CO, o que facilita a obtenção da abundância de <sup>13</sup>CO através da análise da intensidade dessas linhas. Como as linhas de CO são opticamente mais espessas, a sua abundância em uma determinada nuvem molecular pode ser obtida considerando-se a existência de uma reação de fracionamento químico, muito importante no meio interestelar, para a formação do <sup>13</sup>CO, dada por



que é uma reação muito rápida e fácil de ser estudada experimentalmente. Sabendo-se que essa reação é exotérmica e que libera uma energia  $\Delta E/k$  de 35 K durante o processo, então a abundância  $n$  de CO pode ser obtida por

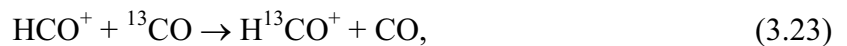
$$\frac{n(\text{CO})}{n(^{13}\text{CO})} = \left( \frac{n(\text{C}^+)}{n(^{13}\text{C}^+)} \right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (3.22)$$

onde  $T$  é a temperatura em que ocorre a reação e  $k$  é a constante de Boltzmann.

No interior de uma nuvem é fácil encontrar os átomos de carbono na forma de CO, mas nas bordas da nuvem, a fotodissociação e posterior ionização, causadas pelo campo de radiação interestelar, podem formar o íon  $\text{C}^+$ . O carbono de massa 13 é bastante encontrado em envelopes de estrelas carbonadas (WOODS et al., 2003), mas também pode passar pelo mesmo processo de fotodissociação e ficar na forma de  $^{13}\text{C}^+$ . Desta forma, a razão das abundâncias de  $\text{C}^+$  e  $^{13}\text{C}^+$  pode ser obtida e a abundância de CO pode ser calculada diretamente da expressão (3.22).

A molécula de CO é a segunda mais abundante do espaço, podendo ser encontrada em diversos tipos de objetos, como em nuvens interestelares (ERICKSON et al., 1981), cometas (COCHRAN; COCHRAN; BAKER, 2000) e em outras fontes galácticas (FUENTE, 2000). A química de nuvens interestelares é amplamente governada pela fotodissociação do CO (CACCIANI; UBACHS, 2004; VAN DISHOECK; BLACK, 1988) e junto com os íons  $\text{CO}^+$  se tornaram as moléculas diatômicas mais intensivamente estudadas em meios astrofísicos (OSTROWSKA-KOPÉC; PIOTROWSKA-DOMAGALA, 2005). Contudo, a alta abundância do CO faz com que ele tenha um sério problema devido à alta profundidade óptica, que pode ser eliminado pelas observações de seus isótopos mais raros. Assim, observações das transições de  $^{13}\text{CO}$  e de  $\text{C}^{18}\text{O}$  são usadas para deduzir a densidade colunar de nuvens moleculares (BENSCH et al., 2001).

Como nas bordas das nuvens há uma abundância maior de  $^{13}\text{CO}$  do que no seu interior, devido à reação (3.21), então a abundância isotópica de outras moléculas também pode ser aumentada nas regiões externas, como no caso do  $\text{H}^{13}\text{CO}^+$ , que pode ser formado por



que é exotérmica, extremamente rápida e possui  $\Delta E/k = 12$  K.

Em relação ao outro isótopo do carbono, o  $^{14}\text{C}$ , a sua formação é dada pela reação nuclear de um nitrogênio com um nêutron  $n$ , de acordo com a reação



onde  $p$  é um próton. Só que, neste caso, o  $^{14}\text{C}$  não é observado no meio interestelar (FORESTINI; GUÉLIN; CERNICARO, 1997), mas sabe-se que ele pode ser formado por pulsos térmicos em camadas internas de estrelas gigantes vermelhas carbonadas (DESPAIN, 1977).

Mais especificamente, esses pulsos térmicos são formados nas camadas estelares onde o hélio está sendo convertido em carbono e labaredas convectivas se expandem e carregam consigo o material produzido até uma região intercamadas, anterior à camada de queima do hidrogênio. Durante as fases terminais da estrela, as camadas exteriores são expelidas, fazendo com que o  $^{14}\text{C}$  fique menos diluído na região em que se encontra, facilitando assim a sua observação. O  $^{14}\text{C}$  é um átomo radioativo, com um tempo de meia vida de 5.730 anos; mesmo este sendo um tempo relativamente curto se comparado a idades estelares, ele é grande se comparado às idades dos gases circunstelares, ou seja, a detecção do  $^{14}\text{C}$  é possível nessas regiões antes de seu decaimento.

O isótopo do oxigênio  $^{18}\text{O}$  é principalmente produzido em supergigantes e o isótopo  $^{17}\text{O}$  pode ser formado em explosões de supernovas. A origem do  $^{18}\text{O}$  no meio interestelar ainda é incerta, mas é possível que ele saia dos núcleos das estrelas e é disperso através dos ventos estelares ou por nebulosas planetárias (SAGE; MAUERSBERGER; HENKEL, 1991). Com os mesmos procedimentos feitos para as equações (3.21) e (3.22), podemos encontrar a razão de  $\text{C}/^{13}\text{C}$  em nuvens escuras com um bom grau de aproximação (LANGER; PENZIAS, 1993) utilizando a razão  $\text{C}^{18}\text{O}/^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ , que possui linhas opticamente mais finas.

Outros isótopos da molécula de monóxido de carbono já foram detectados no meio interestelar, como  $\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{17}\text{O}$ . Foi Bensch (2001) quem relatou pela primeira vez a detecção do isótopo mais raro do CO, o  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ , na nuvem molecular  $\rho$  Ophiuchi. Alguns anos mais tarde, as linhas de emissão do  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  vindas da mesma nuvem também foram detectadas por Klapper (2003). Por serem moléculas mais raras, infelizmente os mecanismos de formação e destruição de moléculas contendo o isótopo  $^{17}\text{O}$  são menos conhecidos.

### 3.5 Cinética química

Toda reação química é governada por um coeficiente de taxa  $k$ , que indica a velocidade (ou eficiência) com que a reação forma seus produtos por unidade de tempo e, de

forma geral, esses coeficientes podem apresentar dependência com a temperatura. Vamos considerar as seguintes reações genéricas



onde A, B, C, D, E e F podem ser átomos, moléculas, íons ou elétrons;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  são, respectivamente, os coeficientes de taxa das reações (3.25), (3.26), (3.27) e (3.28); CRP indica que é uma reação de ionização por raios cósmicos; CRPHOT envolve também reações com raios cósmicos, ocorrendo geralmente fotodissociação e PHOTON indica uma reação que envolve fótons, provenientes do campo de radiação interestelar.

As reações do tipo (3.25) podem ser chamadas de reações entre dois corpos. Elas possuem coeficientes de taxa que podem ser expressos por

$$k = \alpha \left( \frac{T}{300} \right)^\beta \exp\left( -\frac{\gamma}{T} \right), \quad \text{em cm}^3 \text{s}^{-1} \quad (3.29)$$

onde  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são constantes que variam de reação para reação e são medidas em laboratório ou calculadas. O coeficiente  $\beta$  determina a dependência da reação com a temperatura  $T$  e  $\gamma$  representa a energia de ativação da reação (KIMURA, 2007).

Para as reações do tipo (3.26), os coeficientes são dados por

$$k = \alpha, \quad \text{em s}^{-1} \quad (3.30)$$

e para as reações do tipo (3.27), os coeficientes são

$$k = \alpha \left( \frac{T}{300} \right)^\beta \frac{\gamma}{1 - \omega}, \quad \text{em s}^{-1} \quad (3.31)$$

onde  $\omega$  é o raio do grão de poeira, que é da ordem de 0,6 a 150 nm (WOODALL et al., 2007).

E, finalmente, para as reações do tipo (3.28), os coeficientes de taxa podem ser representados por

$$k = \alpha \exp(-\gamma A_v), \quad \text{em s}^{-1} \quad (3.32)$$

onde  $A_v$  é a extinção visual.

Considere agora que em um ambiente isolado existem quantidades iniciais  $n$  (ou abundâncias iniciais) das espécies A, B, C, D, E e F, dadas em  $\text{cm}^{-3}$  e, adicionalmente, que estas espécies só podem ser formadas e destruídas conforme o que é indicado através das reações de (3.25) a (3.28). Analisando somente a espécie C, por exemplo, pode-se notar que sua produção está associada à destruição das espécies A e B na reação (3.25) e à destruição da espécie F na reação (3.28). Portanto, as taxas de formação  $F(C)$  da espécie C, dadas em  $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ , referentes às reações (3.25) e (3.28) são, respectivamente, dadas por

$$F(C) = k_1 n(A) n(B), \quad (3.33)$$

$$F(C) = k_4 n(F). \quad (3.34)$$

A espécie C é destruída segundo a reação (3.27) e forma as espécies B e F. Pode-se, então, expressar a taxa de destruição  $D(C)$  da espécie C, dada em  $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ , por

$$D(C) = k_3 n(C). \quad (3.35)$$

Considerando as equações de (3.33) à (3.35) pode-se obter a taxa temporal  $dn(C)/dt$  da evolução da espécie C, dada em  $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ , através da relação

$$\frac{d}{dt} n(C) = k_1 n(A) n(B) + k_4 n(F) - k_3 n(C). \quad (3.36)$$

Generalizando, para  $i$  equações de formação e  $j$  equações de destruição de uma espécie  $X$ , tem-se

$$\frac{d}{dt} \mathbf{n}(\mathbf{X}) = \sum_i \mathbf{F}_i(\mathbf{X}) - \sum_j \mathbf{D}_j(\mathbf{X}). \quad (3.37)$$

Portanto, para cada espécie química existe uma equação do tipo (3.37) correspondente. O conjunto dessas equações forma um sistema de equações diferenciais, cuja integração fornece a abundância temporal de todas as espécies envolvidas na cadeia de reações químicas.



## CAPÍTULO 4

### MODELOS

#### 4.1 Introdução

O presente capítulo tem por objetivo a análise da influência do colapso gravitacional de uma condensação de nuvem escura, protegida do campo de radiação interestelar, na síntese dos isótopos do monóxido de carbono. Para alcançar tal objetivo foram adotados modelos físicos e químicos, os quais serão abordados a seguir.

#### 4.2 Modelo físico

Para alcançar tal objetivo, foram construídos modelos de nuvens escuras de simetria esférica, cujas condensações colapsam a uma temperatura constante de 10 K (colapso isotérmico). Estas condensações são mantidas numa região protegida do campo de radiação interestelar pelo envelope da nuvem que abriga a condensação. No entanto, os elementos químicos que se encontram nessas condensações podem ser ionizados pelos raios cósmicos. Por sua vez, os compostos moleculares podem ser ionizados, bem como dissociados pelos mesmos raios. A taxa de ionização por raios cósmicos,  $\zeta$ , adotada nos modelos foi a mesma utilizada por Viti, Natarajan e Williams (2002), cujo valor é de  $1,3 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ .

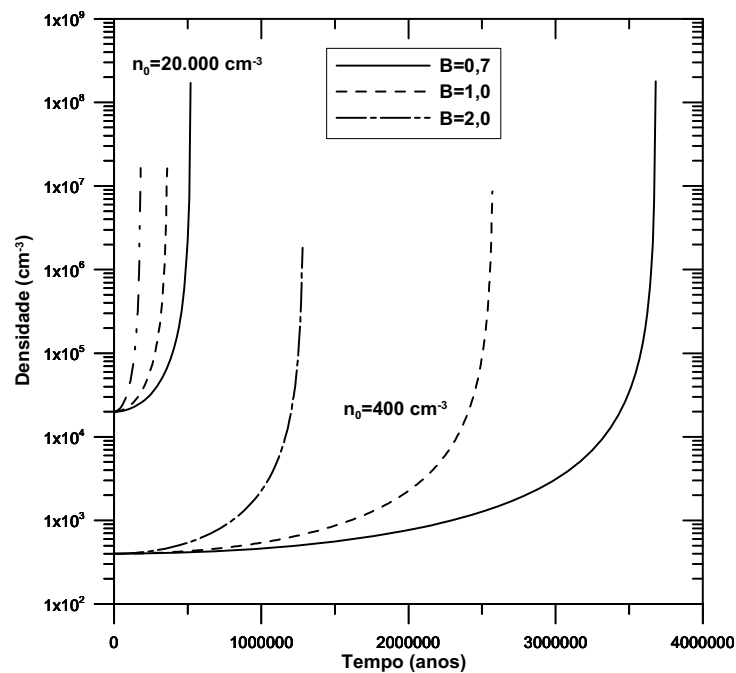
Para as condensações, foram adotados quatro valores diferentes de densidades iniciais  $n_i$ , que são 400, 2.800, 10.000 e 20.000  $\text{cm}^{-3}$ . O modelo de colapso adotado é bastante

simples, o qual apenas fornece a evolução temporal da densidade  $n$  (RUFFLE et al., 1999; LINTOTT et al., 2005) que é dada por

$$\frac{dn}{dt} = B \left( \frac{n^4}{n_i} \right)^{1/3} \left\{ 24 \pi G m_H n_i \left[ \left( \frac{n}{n_i} \right)^{1/3} - 1 \right] \right\}^{1/2}, \quad (4.1)$$

onde  $G$  é a constante gravitacional,  $m_H$  é a massa do hidrogênio atômico dada em gramas e  $B$  é uma constante que controla o tempo de colapso. Os valores mais comuns utilizados para  $B$  são 0,7 e 1,0 (HOWE; TAYLOR; WILLIAMS, 1996; SHALABIEA; GREENBERG, 1995; VITI; NATARAJAN; WILLIAMS, 2002; WILLACY; RAWLINGS; WILLIAMS, 1994) que representam, respectivamente, uma contração gravitacional lenta e em queda livre. Em trabalhos mais recentes estão sendo utilizados valores de  $B$  maiores que 1,0 para simular um colapso rápido, como no caso de Lintott et al. (2005) que usam os valores 2,0; 3,0 e 4,0 em seu trabalho. Neste trabalho foram adotados os valores 0,7; 1,0 e 2,0; cujo objetivo é verificar o efeito da velocidade do colapso na evolução das abundâncias químicas.

A evolução temporal da densidade, descrita pela equação (4.1), tem um comportamento semelhante ao de uma função exponencial, conforme pode ser visto na Figura 4.1.



**Figura 4.1:** Comportamento da evolução temporal da densidade para  $n_i = 400$  e  $20.000 \text{ cm}^{-3}$  e comparando-os com os diferentes valores de  $B$  adotados.

A Figura (4.1) apresenta a evolução da densidade governada pela equação (4.1) para os casos extremos de densidades iniciais, 400 e 20.000 cm<sup>-3</sup>, e a sua dependência com os diversos valores de  $B$ . É importante notar que a evolução da densidade depende fortemente desses dois parâmetros, onde o colapso se torna mais rápido quanto maiores forem os valores da densidade inicial e do valor de  $B$ . Outro ponto importante também a ser citado é o comportamento assintótico das curvas no final do colapso. É justamente o aumento abrupto da densidade em um curto intervalo de tempo que vai delimitar o término das simulações de colapso gravitacional.

Conforme a densidade da nuvem aumenta durante o colapso, sua extinção visual  $A_v$  também aumenta. Em todos os modelos a extinção visual começa com 3,0 mag e aumenta de acordo com a seguinte expressão (RUFFLE et al., 1999)

$$A_v = 0,5 + 2,5 (n/n_i)^{2/3}, \quad (4.2)$$

onde pode-se observar uma contribuição de 0,5 mag gerada pelas partes mais externas da nuvem.

Foi considerada uma condensação de 1,0 massa solar e constante durante todo o tempo. A química apresenta dependência apenas da densidade inicial estipulada e a massa somente é útil para acompanhar a diminuição do raio  $r$  da condensação à medida que o colapso avança, o qual é dado por

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 m}{4 \pi n}}. \quad (4.3)$$

Os diferentes parâmetros, iniciais e finais, mencionados até agora (densidade, raio da nuvem e extinção visual) podem ser encontrados na Tabela 4.1, para os diferentes modelos adotados.

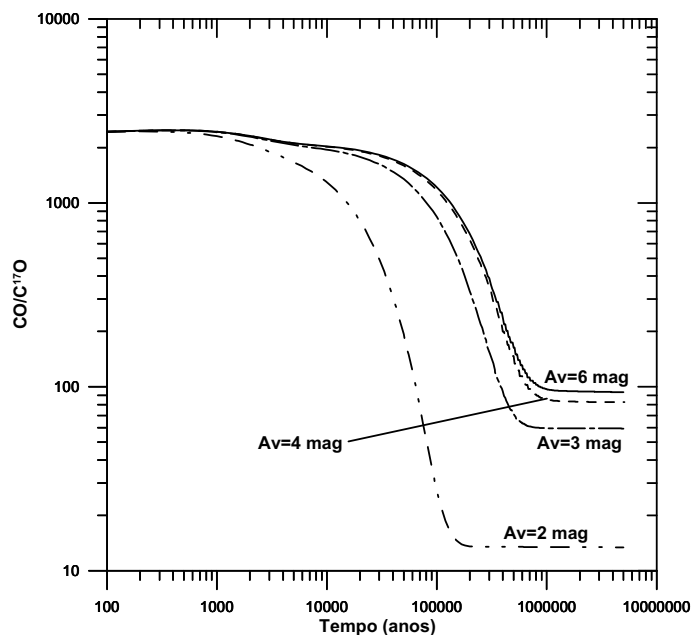
Em paralelo aos modelos de condensações que estão sofrendo colapso, foram considerados modelos de condensações, aqui chamados de puramente químicos, cujos raios e densidades ficam sempre constantes durante todo o tempo. O intuito é compará-los com os modelos de colapso para verificar se há mudanças no comportamento da evolução das espécies químicas. Nos modelos puramente químicos, as simulações foram feitas até um

período de 5 milhões de anos. Quanto às extinções visuais, foram adotados os valores de 3,0 e 7,0 mag, que também permanecem constantes durante todo o tempo.

**Tabela 4.1:** Apresentação dos diferentes parâmetros iniciais utilizados nas simulações de colapso e dos diversos resultados obtidos.

Parâmetros em tempo = 0			Parâmetros ao final do colapso			
Densidade (cm <sup>-3</sup> )	B	Raio (pc)	Densidade (cm <sup>-3</sup> )	Extinção visual (mag)	Raio (pc)	Duração do colapso (anos)
400	0,7	0,29	3.086.969	977	0,015	3.690.000
400	1,0	0,29	2.057.218	745	0,017	2.580.000
400	2,0	0,29	410.151	255	0,029	1.280.000
2.800	0,7	0,15	5.184.691	377	0,012	1.390.000
2.800	1,0	0,15	3.092.473	268	0,015	970.000
2.800	2,0	0,15	1.020.777	128	0,021	480.000
10.000	0,7	0,10	5.548.377	169	0,012	730.000
10.000	1,0	0,10	4.594.141	149	0,013	510.000
10.000	2,0	0,10	1.299.049	646	0,020	250.000
20.000	0,7	0,08	4.159.079	882	0,013	510.000
20.000	1,0	0,08	1.678.128	484	0,018	350.000
20.000	2,0	0,08	745.852	28	0,024	170.000

Durante as diversas simulações que foram feitas, foi verificado que nos modelos puramente químicos não eram observadas diferenças nos comportamentos das abundâncias químicas quando se utilizavam valores maiores que 6,0 mag (vide Figura 4.2).



**Figura 4.2:** Comparação da evolução da razão  $\text{CO}/\text{C}^{17}\text{O}$  em um modelo puramente químico para diferentes valores de extinção visual.

### 4.3 Modelo químico

Nos dois modelos citados, foram considerados dois tipos distintos de cadeias de reação. Em uma dessas cadeias, aqui chamada de modelo simples, foram consideradas 54 espécies químicas (átomos, íons, elétrons e moléculas) que são formadas e destruídas através de um conjunto de 343 reações.

Cada uma dessas espécies apresenta uma equação diferencial, como descrita no Capítulo 3, que forma, com as demais, um sistema de equações diferenciais. A solução de tal sistema foi obtida utilizando-se o método de Gear (1971) (veja Apêndice C). As abundâncias iniciais adotadas podem ser vistas na Tabela 4.2. Nesta tabela, as abundâncias iniciais que não foram retiradas da literatura tiveram seus valores adotados em comparação com outras espécies.

A segunda cadeia de reação adotada é muito maior que a cadeia usada no modelo simples e é chamada de modelo completo. É composta por 476 espécies que são formadas e destruídas através de 4488 reações químicas. A lista completa das espécies consideradas para compor o modelo completo é apresentada na Tabela 4.3. Foram adotados os mesmos valores de abundâncias iniciais do modelo simples e para as demais espécies que não estão no modelo simples foi adotado o valor de  $1,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-3}$ . A finalidade de se construir o modelo completo e o modelo simples é verificar se há diferença na evolução das abundâncias das espécies quando são consideradas cadeias químicas de diferentes tamanhos.

As reações utilizadas nos modelos simples e completo foram retiradas dos catálogos publicados por Graedel, Langer e Frerking (1982); Langer et al. (1984) e Woodall et al. (2007), sendo que foram somente selecionadas as reações exotérmicas e as que não necessitam de energia de ativação à 10 K.

**Tabela 4.2:** Moléculas usadas no modelo simples com suas respectivas abundâncias iniciais.

N	Molécula	Abundância inicial (cm <sup>-3</sup> )	N	Molécula	Abundância inicial (cm <sup>-3</sup> )
1	C	1,00.10 <sup>-5</sup>	28	<sup>13</sup> C	<sup>b</sup> 1,54.10 <sup>-7</sup>
2	CO <sup>+</sup>	1,00.10 <sup>-7</sup>	29	H <sup>13</sup> CO <sup>+</sup>	2,50.10 <sup>-10</sup>
3	CO	<sup>a</sup> 1,12.10 <sup>-4</sup>	30	<sup>13</sup> CH	1,00.10 <sup>-8</sup>
4	C <sup>+</sup>	<sup>b</sup> 1,46.10 <sup>-4</sup>	31	<sup>13</sup> CO	<sup>a</sup> 1,46.10 <sup>-6</sup>
5	e <sup>-</sup>	<sup>b</sup> 1,69.10 <sup>-4</sup>	32	<sup>13</sup> C <sup>+</sup>	<sup>b</sup> 2,24.10 <sup>-6</sup>
6	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,00.10 <sup>-7</sup>	33	H <sup>13</sup> CO	1,00.10 <sup>-9</sup>
7	OH	4,90.10 <sup>-7</sup>	34	H <sub>2</sub> <sup>13</sup> CO <sup>+</sup>	1,00.10 <sup>-9</sup>
8	CH <sup>+</sup>	1,00.10 <sup>-9</sup>	35	H <sub>2</sub> <sup>13</sup> CO	1,00.10 <sup>-9</sup>
9	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	4,30.10 <sup>-9</sup>	36	<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O	<sup>c</sup> 2,70.10 <sup>-9</sup>
10	HCO <sup>+</sup>	5,00.10 <sup>-9</sup>	37	C <sup>18</sup> O	<sup>c</sup> 2,00.10 <sup>-7</sup>
11	H <sub>2</sub>	5,00.10 <sup>-1</sup>	38	HC <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	1,00.10 <sup>-10</sup>
12	HCO	2,50.10 <sup>-8</sup>	39	<sup>18</sup> O	<sup>b</sup> 7,04.10 <sup>-7</sup>
13	CH	1,70.10 <sup>-9</sup>	40	HC <sup>18</sup> O	1,00.10 <sup>-9</sup>
14	O	<sup>b</sup> 3,52.10 <sup>-4</sup>	41	HO <sup>13</sup> C <sup>+</sup>	6,00.10 <sup>-10</sup>
15	H	1,00.10 <sup>-10</sup>	42	<sup>13</sup> CH <sup>+</sup>	3,00.10 <sup>-8</sup>
16	OH <sup>+</sup>	1,00.10 <sup>-8</sup>	43	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,00.10 <sup>-9</sup>
17	CH <sub>2</sub>	2,90.10 <sup>-9</sup>	44	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	1,00.10 <sup>-10</sup>
18	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,00.10 <sup>-9</sup>	45	C <sup>17</sup> O <sup>+</sup>	5,00.10 <sup>-9</sup>
19	H <sub>2</sub> CO	3,10.10 <sup>-8</sup>	46	C <sup>17</sup> O	<sup>c</sup> 4,70.10 <sup>-8</sup>
20	H <sub>2</sub> CO <sup>+</sup>	1,00.10 <sup>-9</sup>	47	C <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	3,00.10 <sup>-8</sup>
21	H <sub>2</sub> O	3,40.10 <sup>-6</sup>	48	<sup>13</sup> CO <sup>+</sup>	1,00.10 <sup>-7</sup>
22	O <sub>2</sub>	7,70.10 <sup>-6</sup>	49	<sup>13</sup> C <sup>17</sup> O <sup>+</sup>	1,00.10 <sup>-9</sup>
23	O <sup>+</sup>	4,50.10 <sup>-6</sup>	50	<sup>13</sup> C <sup>17</sup> O	8,00.10 <sup>-9</sup>
24	H <sup>+</sup>	5,00.10 <sup>-11</sup>	51	<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	1,00.10 <sup>-8</sup>
25	H <sup>-</sup>	1,20.10 <sup>-10</sup>	52	HC <sup>17</sup> O <sup>+</sup>	7,00.10 <sup>-9</sup>
26	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,00.10 <sup>-7</sup>	53	H <sup>13</sup> C <sup>17</sup> O <sup>+</sup>	1,00.10 <sup>-9</sup>
27	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1,70.10 <sup>-8</sup>	54	H <sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	3,00.10 <sup>-9</sup>

Fonte: <sup>a</sup> CAROLAN et al., 2008.

<sup>b</sup> GRAEDEL; LANGER; FRERKING, 1982.

<sup>c</sup> SAVVA et al., 2003.

**Tabela 4.3:** Moléculas usadas no modelo completo.

N	Molécula	N	Molécula	N	Molécula	N	Molécula
1	H	61	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	121	C <sub>2</sub> S	181	CS <sup>+</sup>
2	H <sub>2</sub> CN	62	SO <sub>2</sub>	122	C <sub>3</sub> S	182	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
3	HCN	63	S <sub>2</sub>	123	NCCN	183	SiOH <sup>+</sup>
4	H <sub>2</sub>	64	C <sub>7</sub>	124	C <sub>9</sub> H <sub>2</sub>	184	C <sub>4</sub> <sup>+</sup>
5	C	65	C <sub>5</sub> N	125	HC <sub>9</sub> N	185	C <sub>4</sub> H <sup>+</sup>
6	CH	66	C <sub>7</sub> H	126	HeH <sup>+</sup>	186	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>
7	C <sub>2</sub>	67	C <sub>8</sub>	127	He	187	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>
8	CH <sub>2</sub>	68	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub>	128	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	188	HCN <sup>+</sup>
9	C <sub>2</sub> H	69	C <sub>8</sub> H	129	CH <sup>+</sup>	189	CH <sub>2</sub> CHCN
10	NH	70	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub>	130	C <sup>+</sup>	190	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>
11	CN	71	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub>	131	H <sup>+</sup>	191	SiC <sub>2</sub> H
12	CH <sub>3</sub>	72	C <sub>9</sub>	132	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	192	SiC <sub>2</sub> <sup>+</sup>
13	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	73	C <sub>7</sub> N	133	CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	193	SiC <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
14	NH <sub>2</sub>	74	C <sub>9</sub> H	134	CH <sub>5</sub> <sup>+</sup>	194	SiC <sub>2</sub> H <sup>+</sup>
15	HNC	75	C <sub>10</sub>	135	H <sup>-</sup>	195	SiS <sup>+</sup>
16	OH	76	C <sub>9</sub> N	136	OH <sup>-</sup>	196	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>
17	CO	77	HNO	137	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	197	C <sub>5</sub> H <sup>+</sup>
18	C <sub>3</sub>	78	N	138	CN <sup>-</sup>	198	SO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
19	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	79	N <sub>2</sub>	139	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	199	SO <sup>+</sup>
20	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	80	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	140	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	200	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>
21	C <sub>2</sub> N	81	SiN	141	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	201	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N
22	HCO	82	HNSi	142	CO <sup>+</sup>	202	SiC <sub>3</sub> H
23	C <sub>2</sub> O	83	PN	143	CH <sub>2</sub> NH	203	SiC <sub>3</sub> <sup>+</sup>
24	SiH	84	O <sub>2</sub> H	144	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	204	C <sub>6</sub> <sup>+</sup>
25	SiC	85	Si	145	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	205	C <sub>6</sub> H <sup>+</sup>
26	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86	P	146	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	206	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>
27	CH <sub>3</sub> CCH	87	HCS	147	Si <sup>+</sup>	207	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
28	NO	88	NO <sub>2</sub>	148	SiH <sup>+</sup>	208	C <sub>7</sub> <sup>+</sup>
29	O	89	PO	149	HCO <sup>+</sup>	209	C <sub>7</sub> H <sup>+</sup>
30	SiH <sub>2</sub>	90	C <sub>4</sub> N	150	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	210	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>
31	HCSi	91	HC <sub>5</sub> N	151	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	211	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N
32	SiH <sub>3</sub>	92	HC <sub>7</sub> N	152	NO <sup>+</sup>	212	C <sub>8</sub> <sup>+</sup>
33	SiCH <sub>2</sub>	93	H <sub>2</sub> CO	153	SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	213	C <sub>8</sub> H <sup>+</sup>
34	PH	94	CH <sub>4</sub>	154	CH <sub>3</sub> OH	214	C <sub>9</sub> <sup>+</sup>
35	CP	95	H <sub>2</sub> CS	155	H <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>	215	C <sub>9</sub> H <sup>+</sup>
36	O <sub>2</sub>	96	H <sub>2</sub> CCO	156	SiH <sub>4</sub>	216	CH <sub>3</sub> C <sub>7</sub> N
37	HS	97	CO <sub>2</sub>	157	SiH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	217	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>
38	CS	98	CH <sub>3</sub> CHO	158	S <sup>+</sup>	218	He <sup>+</sup>
39	C <sub>3</sub> H	99	SiO	159	HS <sup>+</sup>	219	NH <sup>+</sup>
40	C <sub>4</sub>	100	H <sub>2</sub> SiO	160	H <sub>2</sub> S	220	N <sup>+</sup>
41	C <sub>4</sub> H	101	PH <sub>2</sub>	161	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	221	OH <sup>+</sup>
42	H <sub>2</sub> CCC	102	HCP	162	H <sub>3</sub> S <sup>+</sup>	222	O <sup>+</sup>
43	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	103	OCS	163	C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	223	O <sup>-</sup>
44	H <sub>2</sub> CCCC	104	CH <sub>2</sub> PH	164	C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	224	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
45	CH <sub>2</sub> CN	105	CCl	165	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	225	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
46	HC <sub>3</sub> N	106	Cl	166	CH <sub>3</sub> CCH <sup>+</sup>	226	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
47	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	107	SiNC	167	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	227	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
48	OCN	108	SiC <sub>2</sub>	168	H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	228	F <sup>+</sup>
49	NS	109	CCP	169	SiC <sup>+</sup>	229	HF <sup>+</sup>
50	S	110	HC <sub>2</sub> P	170	CH <sub>3</sub> CN	230	H <sub>2</sub> F <sup>+</sup>
51	HPO	111	SiC <sub>3</sub>	171	CH <sub>2</sub> CN <sup>+</sup>	231	C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>
52	SO	112	C <sub>3</sub> P	172	HCSi <sup>+</sup>	232	CN <sup>+</sup>
53	C <sub>5</sub>	113	SiC <sub>4</sub>	173	SiN <sup>+</sup>	233	HCNH <sup>+</sup>
54	C <sub>3</sub> N	114	C <sub>4</sub> P	174	SiCH <sub>3</sub>	234	HOC <sup>+</sup>
55	C <sub>5</sub> H	115	F	175	SiCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	235	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>
56	C <sub>3</sub> O	116	HF	176	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	236	HNO <sup>+</sup>
57	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub>	117	H <sub>2</sub> O	177	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	237	O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>
58	C <sub>6</sub>	118	SiO <sub>2</sub>	178	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	238	SiH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
59	C <sub>6</sub> H	119	NH <sub>3</sub>	179	N <sub>2</sub> O	239	SiH <sub>5</sub> <sup>+</sup>
60	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H	120	NH <sub>2</sub> CN	180	HN <sub>2</sub> <sup>+</sup>	240	CH <sub>3</sub> CN <sup>+</sup>

Tabela 4.3: *continuação*

N	Molécula	N	Molécula	N	Molécula	N	Molécula
241	CH <sub>3</sub> CNH <sup>+</sup>	300	PCH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	359	CCP <sup>+</sup>	418	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
242	CP <sup>+</sup>	301	HCOOH	360	H <sub>2</sub> NC <sup>+</sup>	419	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
243	HCP <sup>+</sup>	302	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	361	CF <sup>+</sup>	420	<sup>13</sup> C
244	HNSi <sup>+</sup>	303	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	362	CNC <sup>+</sup>	421	H <sup>13</sup> CO <sup>+</sup>
245	SiNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	304	CH <sub>3</sub> OCH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	363	C <sup>-</sup>	422	<sup>13</sup> CH
246	PCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	305	HNS <sup>+</sup>	364	CCI <sup>+</sup>	423	<sup>13</sup> CO
247	HCO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	306	H <sub>3</sub> CS <sup>+</sup>	365	SiNC <sup>+</sup>	424	<sup>13</sup> C <sup>+</sup>
248	HCS <sup>+</sup>	307	H <sub>3</sub> SiO <sup>+</sup>	366	e <sup>-</sup>	425	H <sup>13</sup> CO
249	SiO <sup>+</sup>	308	HPO <sup>+</sup>	367	C <sub>3</sub> S <sup>+</sup>	426	H <sub>2</sub> <sup>13</sup> CO <sup>+</sup>
250	C <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	309	H <sub>2</sub> PO <sup>+</sup>	368	SiC <sub>4</sub> <sup>+</sup>	427	H <sub>2</sub> <sup>13</sup> CO
251	HC <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	310	HSO <sup>+</sup>	369	H <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N <sup>+</sup>	428	<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O
252	NCCNH <sup>+</sup>	311	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	370	H <sub>3</sub> C <sub>7</sub> N <sup>+</sup>	429	C <sup>18</sup> O
253	C <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	312	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	371	C <sub>10</sub> <sup>+</sup>	430	<sup>18</sup> O
254	HC <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	313	SiC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	372	H <sub>3</sub> C <sub>9</sub> N <sup>+</sup>	431	HC <sup>18</sup> O
255	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CN <sup>+</sup>	314	SiNCH <sup>+</sup>	373	CH <sub>2</sub> CO <sup>+</sup>	432	HC <sup>18</sup> O <sup>+</sup>
256	H <sub>4</sub> C <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	315	SiC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	374	NS <sup>+</sup>	433	<sup>13</sup> CH <sub>5</sub> <sup>+</sup>
257	C <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	316	HC <sub>2</sub> P <sup>+</sup>	375	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	434	<sup>13</sup> CH <sub>4</sub>
258	HC <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	317	Fe	376	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	435	<sup>13</sup> CN <sup>+</sup>
259	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	318	Fe <sup>+</sup>	377	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	436	<sup>13</sup> CN
260	C <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	319	PC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	378	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	437	<sup>17</sup> OH <sup>+</sup>
261	HC <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	320	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	379	CH <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	438	<sup>17</sup> O
262	H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	321	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	380	OCN <sup>+</sup>	439	<sup>18</sup> OH <sup>+</sup>
263	HSO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	322	CH <sub>3</sub> COCH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	381	H <sub>2</sub> CCl <sup>+</sup>	440	<sup>17</sup> O <sup>+</sup>
264	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	323	HCOOCH <sub>3</sub>	382	H <sub>2</sub> SiO <sup>+</sup>	441	<sup>18</sup> O <sup>+</sup>
265	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	324	H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	383	PN <sup>+</sup>	442	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>
266	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	325	HOCS <sup>+</sup>	384	OCS <sup>+</sup>	443	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> O
267	C <sub>5</sub> N <sup>+</sup>	326	HSiO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	385	PCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	444	<sup>13</sup> CH <sup>+</sup>
268	HC <sub>5</sub> N <sup>+</sup>	327	SiS	386	HCOOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	445	<sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
269	H <sub>2</sub> C <sub>5</sub> N <sup>+</sup>	328	HSiS <sup>+</sup>	387	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	446	<sup>13</sup> CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
270	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	329	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	388	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	447	<sup>13</sup> CH <sub>3</sub>
271	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	330	SiC <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	389	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	448	HO <sup>13</sup> C <sup>+</sup>
272	C <sub>7</sub> N <sup>+</sup>	331	HS <sub>2</sub> <sup>+</sup>	390	PNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	449	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> <sup>+</sup>
273	HC <sub>7</sub> N <sup>+</sup>	332	SiC <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	391	PNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	450	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>
274	H <sub>2</sub> C <sub>7</sub> N <sup>+</sup>	333	HS <sub>2</sub>	392	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	451	H <sup>13</sup> CN <sup>+</sup>
275	C <sub>9</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	334	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>+</sup>	393	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	452	C <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
276	C <sub>9</sub> N <sup>+</sup>	335	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	394	H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	453	C <sup>17</sup> O
277	HC <sub>9</sub> N <sup>+</sup>	336	H <sub>3</sub> S <sub>2</sub> <sup>+</sup>	395	HNCO <sup>+</sup>	454	C <sup>18</sup> O <sup>+</sup>
278	H <sub>2</sub> C <sub>9</sub> N <sup>+</sup>	337	PC <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	396	N <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	455	<sup>13</sup> CO <sup>+</sup>
279	Na	338	HC <sub>3</sub> S <sup>+</sup>	397	SiF <sup>+</sup>	456	<sup>13</sup> C <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
280	Na <sup>+</sup>	339	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	398	C <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	457	<sup>13</sup> C <sup>17</sup> O
281	Mg	340	SiC <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	399	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	458	<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sup>+</sup>
282	Mg <sup>+</sup>	341	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	400	PC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	459	C <sup>17</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
283	H <sub>2</sub> CO <sup>+</sup>	342	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	401	CH <sub>3</sub> CS <sup>+</sup>	460	C <sup>17</sup> O <sub>2</sub>
284	PH <sup>+</sup>	343	PC <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	402	PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	461	C <sup>18</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
285	H <sub>2</sub> NO <sup>+</sup>	344	C <sub>4</sub> S	403	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	462	C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>
286	PH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	345	HC <sub>4</sub> S <sup>+</sup>	404	C <sub>4</sub> S <sup>+</sup>	463	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
287	CH <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	346	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	405	CH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup>	464	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub>
288	PH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	347	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> NH <sup>+</sup>	406	CH <sub>3</sub> CHO <sup>+</sup>	465	<sup>13</sup> C <sup>17</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
289	HCl <sup>+</sup>	348	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	407	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sup>+</sup>	466	<sup>13</sup> C <sup>17</sup> O <sub>2</sub>
290	C <sub>2</sub> NH <sup>+</sup>	349	C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	408	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	467	<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>
291	HC <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	350	CH <sub>3</sub> C <sub>7</sub> NH <sup>+</sup>	409	COOCH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	468	<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>
292	CH <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>	351	P <sup>+</sup>	410	C <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	469	H <sup>13</sup> CN
293	NH <sub>2</sub> CNH <sup>+</sup>	352	HCl	411	ClO <sup>+</sup>	470	HC <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
294	SiCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	353	Cl <sup>+</sup>	412	S <sup>-</sup>	471	H <sup>13</sup> C <sup>17</sup> O <sup>+</sup>
295	SiCH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	354	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	413	HCOOH <sup>+</sup>	472	H <sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sup>+</sup>
296	HN <sub>2</sub> O	355	PO <sup>+</sup>	414	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	473	<sup>17</sup> OH
297	CH <sub>3</sub> CHOH <sup>+</sup>	356	C <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	415	H <sub>3</sub> C <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	474	<sup>18</sup> OH
298	HPN <sup>+</sup>	357	ClO	416	NCCNCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	475	H <sup>13</sup> CS <sup>+</sup>
299	H <sub>2</sub> CS <sup>+</sup>	358	S <sub>2</sub> <sup>+</sup>	417	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	476	H <sub>3</sub> <sup>13</sup> CS <sup>+</sup>



#### 4.4 Estimativa dos coeficientes de taxa

Infelizmente, nestes catálogos, a grande maioria dos coeficientes de taxa possui valores adotados ou estimados e apenas alguns deles são realmente calculados teoricamente ou obtidos em laboratório. Outro empecilho é a dificuldade de se encontrar na literatura coeficientes de taxa para reações envolvendo isótopos, principalmente reações que envolvem as espécies  $^{18}\text{O}$  e  $^{17}\text{O}$ .

Para tanto, foram estimados os coeficientes de taxa de algumas reações químicas. A teoria utilizada foi a ADO (*Average Dipole Orientation*), que é mais bem detalhada no Apêndice B. Para selecionar as reações mais importantes, foram adotados os seguintes passos:

- seleção de todas as reações que tivessem um íon reagindo com uma espécie neutra;
- das reações acima, foram agrupadas aquelas que apresentassem os mesmos reagentes e diferentes produtos. Aquela que tivesse o maior coeficiente de taxa era selecionada;

Para o cálculo dos coeficientes de taxa pelo método ADO, devem ser conhecidos a polarizabilidade,  $\alpha$ , e o momento de dipolo,  $\mu$ , da molécula neutra presente nos reagentes das reações selecionadas. Nem todas as reações candidatas puderam ter seus coeficientes calculados, porque não se conhece na literatura a polarizabilidade e o momento de dipolo. Os valores da polarizabilidade e do momento de dipolo de alguns compostos neutros são apresentados na Tabela 4.4 (LIDE, 2008).

**Tabela 4.4:** Momentos de dipolo e polarizabilidades de moléculas e os valores calculados de  $c$ .

Molécula	Momento de Dipolo (Debye)	Polarizabilidade ( $10^{-24} \text{ cm}^3$ )	$C$
CO	0,1098	1,95	0,020519534
NO	0,15872	1,70	0,046545461
H <sub>2</sub> O	1,8546	1,45	0,261333999
H <sub>2</sub> S	0,97833	3,95	0,191301594
OCS	0,715189	5,71	0,141765781
SO <sub>2</sub>	1,63305	3,72	0,235020715

Para uma determinada temperatura, a teoria mostra que o valor da constante  $c$ , requisitado pela teoria ADO, é uma função de  $\mu/\alpha^{1/2}$ . Assim, pode-se calcular o valor de  $c$  através da Figura B.3 do Apêndice B. Essa figura mostra várias curvas que dependem da temperatura (150 a 650 K), em intervalos de 50 K, as quais são muito próximas umas das

outras. Assim sendo, foi adotada a curva de 150 K para calcular o valor de  $c$ . A partir deste valor, estimou-se um limite inferior para o valor dos coeficientes de taxa a 10 K.

Considerando os dados do trabalho de Su e Bowers (1975), foi feito um ajuste matemático, a fim de encontrar a melhor função polinomial que se aproximasse da curva de 150 K. Tal função é dada por

$$c = a_0 + a_1 \left( \frac{\mu_D}{\alpha^{1/2}} \right) + a_2 \left( \frac{\mu_D}{\alpha^{1/2}} \right)^2 + \dots + a_{10} \left( \frac{\mu_D}{\alpha^{1/2}} \right)^{10}, \quad (4.4)$$

cujos parâmetros  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_{10}$ , possuem os seguintes valores

$a_0 = -0,000276110076605368$	$a_6 = 132,994830124895$
$a_1 = -0,181710330770759$	$a_7 = -80,0321821583542$
$a_2 = 8,21854485123296$	$a_8 = 29,8362270000078$
$a_3 = -39,0536973062001$	$a_9 = -6,27598140415050$
$a_4 = 95,5349327500898$	$a_{10} = 0,569357449434732$
$a_5 = -141,366113581034$	

Os valores de  $c$ , calculados pelo procedimento descrito, podem ser vistos na Tabela 4.4. Assim, os coeficientes de taxa puderam ser estimados e seus valores podem ser encontrados na Tabela 4.5. Nesta tabela estão as reações originais que não envolvem isótopos e logo abaixo, a sua equivalente isotópica. Todas essas reações isotópicas foram utilizadas no modelo completo e somente aquelas marcadas com um (\*) foram utilizadas no modelo simples. Nas colunas Ref. e ADO encontram-se, respectivamente, os valores dos coeficientes de taxa encontrados em Woodall et al. (2007) e os que foram calculados pela teoria ADO.

Seguindo os trabalhos de Graedel, Langer e Frerking (1982); Terzieva e Herbst (2000) e Visser, van Dishoeck e Black (2009), foram incluídas nos modelos simples e completo algumas reações que foram transformadas em isotópicas, mas que continuaram mantendo os mesmos valores de coeficientes de suas reações originais. No caso do modelo simples, das suas 343 reações, 13 que possuem isótopos tiveram seus coeficientes calculados pela teoria ADO e 65 mantiveram os coeficientes das reações originais. Agora, das 4488 reações que compõem o modelo completo, 48 tiveram seus coeficientes calculados pela teoria ADO e 245 mantiveram os coeficientes das reações originais.

**Tabela 4.5:** Reações cujos coeficientes de taxa foram calculados pela teoria ADO.

Reagentes		Produtos		Ref.	ADO
CH <sub>5</sub> <sup>+</sup>	CO	HCO <sup>+</sup>	CH <sub>4</sub>	1,00.10 <sup>-9</sup>	1,0395.10 <sup>-9</sup>
<sup>13</sup> CH <sub>5</sub> <sup>+</sup>	CO	HCO <sup>+</sup>	<sup>13</sup> CH <sub>4</sub>		1,0214.10 <sup>-9</sup>
CN <sup>+</sup>	NO	NO <sup>+</sup>	CN	5,70.10 <sup>-10</sup>	9,1745.10 <sup>-10</sup>
<sup>13</sup> CN <sup>+</sup>	NO	NO <sup>+</sup>	<sup>13</sup> CN		9,0828.10 <sup>-10</sup>
OH <sup>+</sup>	NO	HNO <sup>+</sup>	O	6,11.10 <sup>-10</sup>	1,0394.10 <sup>-9</sup>
<sup>17</sup> OH <sup>+</sup>	NO	HNO <sup>+</sup>	<sup>17</sup> O		1,0208.10 <sup>-9</sup>
<sup>18</sup> OH <sup>+</sup>	NO	HNO <sup>+</sup>	<sup>18</sup> O		1,0038.10 <sup>-9</sup>
O <sup>+</sup>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O	1,12.10 <sup>-8</sup>	6,6488.10 <sup>-9</sup>
<sup>17</sup> O <sup>+</sup>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>17</sup> O		6,4897.10 <sup>-9</sup>
<sup>18</sup> O <sup>+</sup>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>18</sup> O		6,3457.10 <sup>-9</sup>
C <sup>+</sup>	OCS	CS <sup>+</sup>	CO	1,60.10 <sup>-9</sup>	3,3791.10 <sup>-9</sup>
<sup>13</sup> C <sup>+</sup>	OCS	CS <sup>+</sup>	<sup>13</sup> CO		3,2687.10 <sup>-9</sup>
C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	OCS	C <sub>3</sub> O	CS <sup>+</sup>	H 4,27.10 <sup>-10</sup>	2,2336.10 <sup>-9</sup>
<sup>13</sup> C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	OCS	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> O	CS <sup>+</sup>	H	2,1811.10 <sup>-9</sup>
CH <sup>+</sup>	OCS	HCS <sup>+</sup>	CO	1,05.10 <sup>-9</sup>	3,2682.10 <sup>-9</sup>
<sup>13</sup> CH <sup>+</sup>	OCS	HCS <sup>+</sup>	<sup>13</sup> CO		3,1706.10 <sup>-9</sup>
CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	OCS	HCS <sup>+</sup>	HCO	1,08.10 <sup>-9</sup>	3,1702.10 <sup>-9</sup>
<sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	OCS	HCS <sup>+</sup>	H <sup>13</sup> CO		3,0832.10 <sup>-9</sup>
CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	OCS	HOCS <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub>	9,80.10 <sup>-10</sup>	3,0043.10 <sup>-9</sup>
<sup>13</sup> CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	OCS	HOCS <sup>+</sup>	<sup>13</sup> CH <sub>3</sub>		2,9337.10 <sup>-9</sup>
O <sup>+</sup>	OCS	OCS <sup>+</sup>	O	6,50.10 <sup>-10</sup>	3,0070.10 <sup>-9</sup>
<sup>17</sup> O <sup>+</sup>	OCS	OCS <sup>+</sup>	<sup>17</sup> O		2,9361.10 <sup>-9</sup>
<sup>18</sup> O <sup>+</sup>	OCS	OCS <sup>+</sup>	<sup>18</sup> O		2,8718.10 <sup>-9</sup>
C <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	HOC <sup>+</sup>	H	9,86.10 <sup>-9</sup>	1,0117.10 <sup>-8</sup>
* <sup>13</sup> C <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	HO <sup>13</sup> C <sup>+</sup>	H		9,8799.10 <sup>-9</sup>
CH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	HCO <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>	1,59.10 <sup>-8</sup>	9,8789.10 <sup>-9</sup>
* <sup>13</sup> CH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	H <sup>13</sup> CO <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>		9,6713.10 <sup>-9</sup>
H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	OH	2,41.10 <sup>-9</sup>	8,4640.10 <sup>-9</sup>
* H <sub>2</sub> O	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	OH		8,3228.10 <sup>-9</sup>
H <sub>2</sub> O	CN <sup>+</sup>	HCN <sup>+</sup>	OH	8,76.10 <sup>-9</sup>	8,3230.10 <sup>-9</sup>
H <sub>2</sub> O	<sup>13</sup> CN <sup>+</sup>	H <sup>13</sup> CN <sup>+</sup>	OH		8,2595.10 <sup>-9</sup>
H <sub>2</sub> O	CO <sup>+</sup>	CO	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	9,42.10 <sup>-9</sup>	8,2010.10 <sup>-9</sup>
* H <sub>2</sub> O	C <sup>17</sup> O <sup>+</sup>	C <sup>17</sup> O	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		8,1452.10 <sup>-9</sup>
* H <sub>2</sub> O	C <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	C <sup>18</sup> O	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		8,0930.10 <sup>-9</sup>
* H <sub>2</sub> O	<sup>13</sup> CO <sup>+</sup>	<sup>13</sup> CO	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		8,1452.10 <sup>-9</sup>
* H <sub>2</sub> O	<sup>13</sup> C <sup>17</sup> O <sup>+</sup>	<sup>13</sup> C <sup>17</sup> O	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		8,0928.10 <sup>-9</sup>
* H <sub>2</sub> O	<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		8,0437.10 <sup>-9</sup>
H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,12.10 <sup>-8</sup>	7,5949.10 <sup>-9</sup>
H <sub>2</sub> O	C <sup>17</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sup>17</sup> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		7,5466.10 <sup>-9</sup>
H <sub>2</sub> O	C <sup>18</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		7,5022.10 <sup>-9</sup>

Tabela 4.5: *continuação*

Reagentes		Produtos		Ref.	ADO
H <sub>2</sub> O	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		7,5702.10 <sup>-9</sup>
H <sub>2</sub> O	<sup>13</sup> C <sup>17</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>13</sup> C <sup>17</sup> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		7,5239.10 <sup>-9</sup>
H <sub>2</sub> O	<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		7,4812.10 <sup>-9</sup>
H <sub>2</sub> O	HCN <sup>+</sup>	HCN	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	9,86.10 <sup>-9</sup>	8,2593.10 <sup>-9</sup>
H <sub>2</sub> O	H <sup>13</sup> CN <sup>+</sup>	H <sup>13</sup> CN	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		8,1999.10 <sup>-9</sup>
H <sub>2</sub> O	HCO <sup>+</sup>	CO	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	1,37.10 <sup>-8</sup>	8,1450.10 <sup>-9</sup>
* H <sub>2</sub> O	HC <sup>17</sup> O <sup>+</sup>	C <sup>17</sup> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>		8,0926.10 <sup>-9</sup>
* H <sub>2</sub> O	HC <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	C <sup>18</sup> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>		8,0435.10 <sup>-9</sup>
* H <sub>2</sub> O	H <sup>13</sup> CO <sup>+</sup>	<sup>13</sup> CO	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>		8,0927.10 <sup>-9</sup>
* H <sub>2</sub> O	H <sup>13</sup> C <sup>17</sup> O <sup>+</sup>	<sup>13</sup> C <sup>17</sup> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>		8,0434.10 <sup>-9</sup>
* H <sub>2</sub> O	H <sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>		7,9971.10 <sup>-9</sup>
OH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	OH	8,71.10 <sup>-9</sup>	9,1803.10 <sup>-9</sup>
<sup>17</sup> OH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	<sup>17</sup> OH		9,0477.10 <sup>-9</sup>
<sup>18</sup> OH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	<sup>18</sup> OH		8,9279.10 <sup>-9</sup>
C <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	HCS <sup>+</sup>	H	7,67.10 <sup>-9</sup>	4,7176.10 <sup>-9</sup>
<sup>13</sup> C <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sup>13</sup> CS <sup>+</sup>	H		4,5811.10 <sup>-9</sup>
CH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	HCS <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>	8,05.10 <sup>-9</sup>	4,5805.10 <sup>-9</sup>
<sup>13</sup> CH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sup>13</sup> CS <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>		4,4603.10 <sup>-9</sup>
CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>3</sub> CS <sup>+</sup>	H	1,01.10 <sup>-8</sup>	4,4598.10 <sup>-9</sup>
<sup>13</sup> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>3</sub> <sup>13</sup> CS <sup>+</sup>	H		4,3531.10 <sup>-9</sup>
CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>3</sub> S <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub>	6,35.10 <sup>-9</sup>	4,2567.10 <sup>-9</sup>
<sup>13</sup> CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>3</sub> S <sup>+</sup>	<sup>13</sup> CH <sub>3</sub>		4,1706.10 <sup>-9</sup>
CO <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	CO	1,34.10 <sup>-8</sup>	3,5858.10 <sup>-9</sup>
C <sup>17</sup> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	C <sup>17</sup> O		3,5516.10 <sup>-9</sup>
C <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	C <sup>18</sup> O		3,5195.10 <sup>-9</sup>
<sup>13</sup> CO <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	<sup>13</sup> CO		3,5516.10 <sup>-9</sup>
<sup>13</sup> C <sup>17</sup> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	<sup>13</sup> C <sup>17</sup> O		3,5194.10 <sup>-9</sup>
<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	<sup>13</sup> C <sup>18</sup> O		3,4891.10 <sup>-9</sup>
O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	O	7,45.10 <sup>-9</sup>	4,2600.10 <sup>-9</sup>
<sup>17</sup> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	<sup>17</sup> O		4,1735.10 <sup>-9</sup>
<sup>18</sup> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	<sup>18</sup> O		4,0955.10 <sup>-9</sup>
OH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	OH	6,74.10 <sup>-9</sup>	4,1732.10 <sup>-9</sup>
<sup>17</sup> OH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	<sup>17</sup> OH		4,0949.10 <sup>-9</sup>
<sup>18</sup> OH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	<sup>18</sup> OH		4,0239.10 <sup>-9</sup>

## 4.5 Química na superfície dos grãos

Para finalizar, foram considerados modelos com e sem o congelamento de espécies na superfície dos grãos, que possuem raios de  $10^{-5}$  cm (AIKAWA et al., 2001). A importância da presença dos grãos nas nuvens moleculares frias é que as espécies químicas podem ser removidas da cadeia química devido ao seu congelamento na superfície destes grãos.

A taxa  $G(i)$ , em  $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ , em que uma determinada espécie  $i$  congela na superfície dos grãos é dada por (NEJAD; HARTQUIST; WILLIAMS, 1994; RAWLINGS et al., 1992)

$$G(i) = 1,19 \cdot 10^{-17} \cdot S \cdot P \cdot \left( \frac{T}{\text{mass}(i)} \right)^{1/2} \cdot \text{dens} \cdot n(i), \quad (4.5)$$

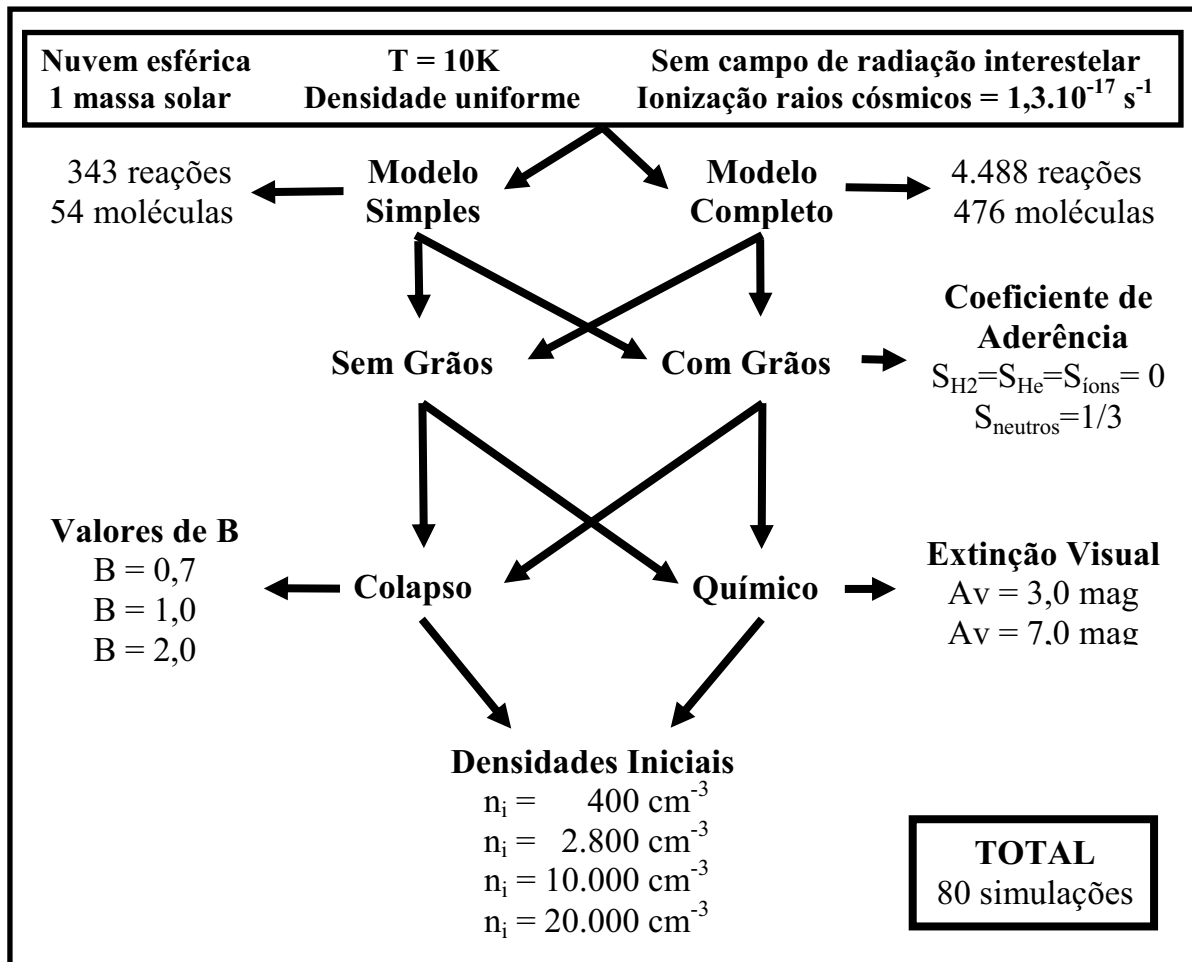
onde  $T$  é a temperatura (em Kelvin),  $\text{mass}$  é a massa molecular da espécie  $i$  (em u.m.a.),  $\text{dens}$  é a densidade da nuvem (em  $\text{cm}^{-3}$ ),  $n$  é a abundância da espécie  $i$  (em  $\text{cm}^{-3}$ ),  $S$  é o coeficiente de aderência (com valor entre 0 e 1) e  $P$  é um fator que leva em consideração os efeitos eletrostáticos, cujo valor é

$$\begin{cases} 1 & \text{(para espécies neutras)} \\ 1 + 167/T & \text{(para íons)} \end{cases} \quad (4.6)$$

Em todos os modelos apresentados neste trabalho, em que é considerado o congelamento da química na superfície dos grãos, foram adotados para o coeficiente  $S$  os mesmos valores utilizados nos trabalhos de Nejad, Williams e Charnley (1990) e Leitch-Devlin e Williams (1985), que são

$$\begin{cases} S = 0 & \text{(para H}_2, \text{ He e íons)} \\ S = 1/3 & \text{(para todas as espécies neutras).} \end{cases} \quad (4.7)$$

Enfim, considerando-se todas as combinações possíveis de variáveis utilizadas nos modelos, chega-se a um total de 80 simulações feitas. Tais combinações podem ser visualizadas na Figura 4.3 e os resultados obtidos são apresentados no capítulo seguinte.



**Figura 4.3:** Representação esquemática das variáveis utilizadas nos modelos que foram desenvolvidos.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 5.1 Introdução

Apesar do grande número de compostos considerados nos modelos utilizados, a análise concentra-se apenas nas moléculas que contêm os isótopos do monóxido de carbono, principalmente na evolução temporal das razões  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$  e  $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$ , a fim de entender as variações observadas (LADD, 2004; LANGER et al., 1984; MYERS, 1983; PENZIAS, 1981; VILAS BOAS; MYERS; FULLER, 1994; WOUTERLOOT; BRAND; HENKEL, 2005). Nesse sentido, apresentamos neste capítulo os principais resultados, uma comparação dos dados obtidos com os observacionais e um diagrama que envolve as principais espécies e reações químicas.

#### 5.2 Resultados

##### 5.2.1 Modelos puramente químicos

As razões  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$  e  $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$  obtidas para o caso puramente químico, ou seja, com densidade constante, são apresentadas nas Figuras 5.1a e Figuras 5.1b, respectivamente. Nestes gráficos, são apresentadas as curvas da evolução dessas razões para duas cadeias químicas diferentes. Quatro casos são apresentados: um considera as perdas da química na

superfície dos grãos de poeira, o outro não considera. Em ambos os casos, foram considerados dois valores de extinção visual: 3,0 e 7,0 mag.

Comparando os modelos simples e completo para uma mesma densidade, observa-se que não há diferenças significativas no comportamento das curvas quando se utilizam diferentes tamanhos da cadeia química. No modelo simples, observa-se um decaimento mais rápido da razão  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ , mas somente nos estágios finais de evolução e para o caso de menor extinção visual.

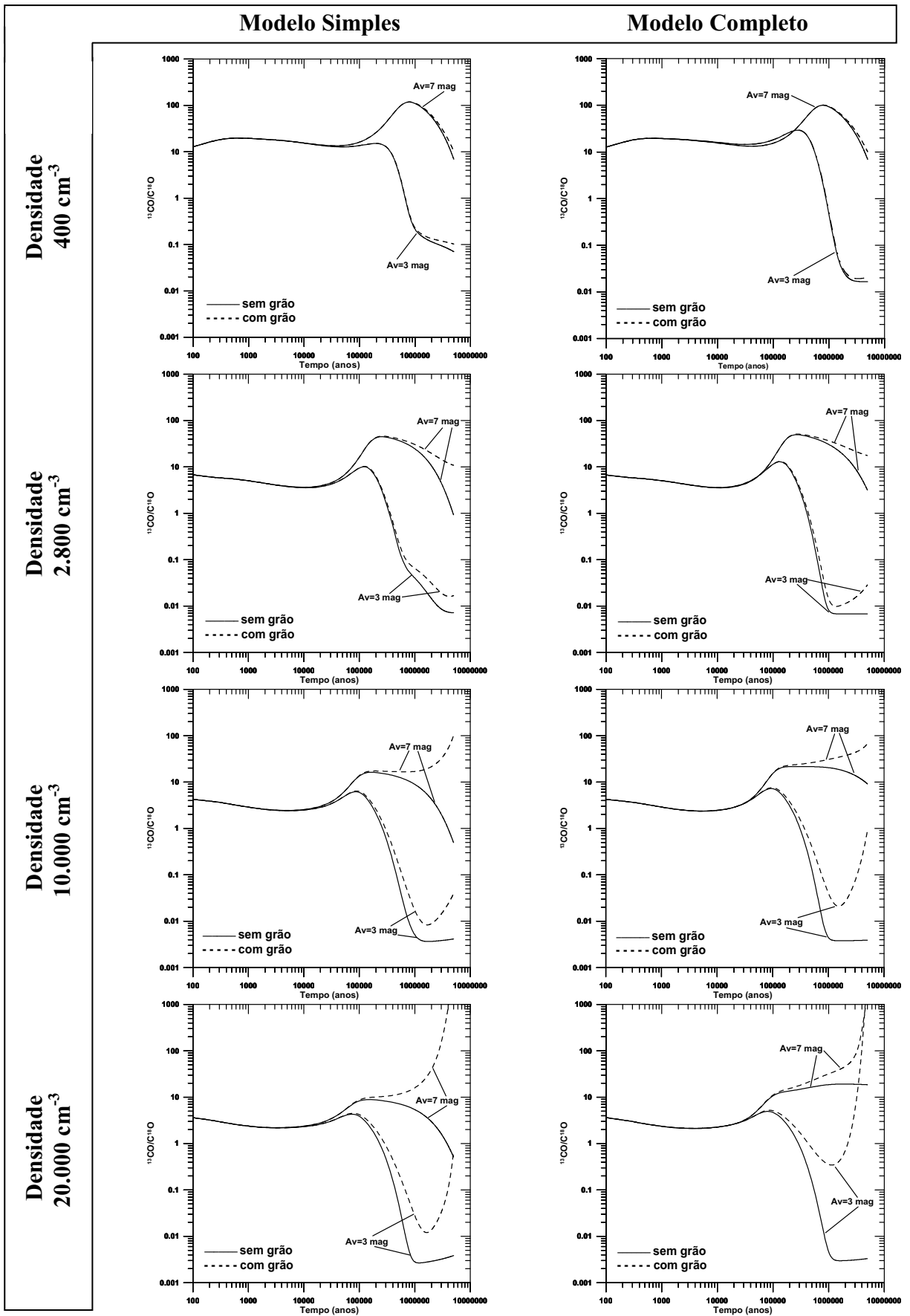
Pode-se observar que, nos estágios finais da evolução, a presença dos grãos passa a ter maior influência sobre as razões conforme aumenta a densidade inicial da nuvem, independentemente do tamanho da cadeia química ou da extinção visual. Isso pode ser justificado pela dependência que a taxa de perda das espécies gasosas para a superfície dos grãos tem com a densidade, como pode ser visto na equação (4.5), mas não explica, por exemplo, o porquê das diferenças observadas ocorrerem de forma mais acentuada a partir de  $10^5$  anos. Este resultado sugere que o efeito do congelamento das moléculas nos grãos é um efeito em cadeia, demorando muito para começar a ter efeitos notórios, mas depois de iniciado, parece que o processo aumenta gradativamente. É a partir desse intervalo de tempo que as razões começam a apresentar diferenças

Nos estágios iniciais de evolução, a razão  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$  se mantém quase constante, independentemente da extinção visual e da perda ou não das espécies gasosas nas superfícies dos grãos, porém tende a diminuir em densidades mais altas.

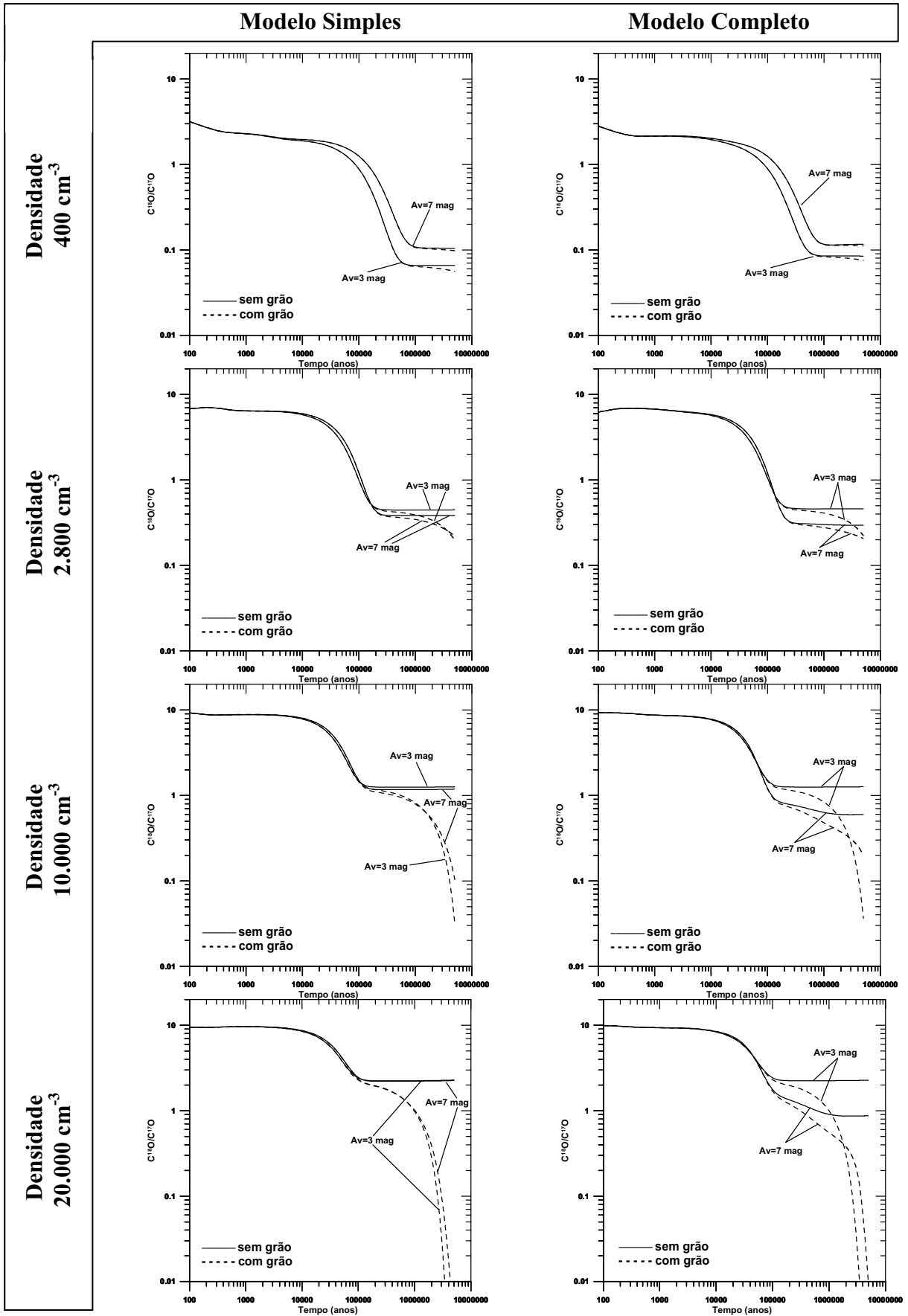
Nos estágios finais de evolução, a razão  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$  tende a ficar acima de 7 para os casos de maior extinção visual e quando as perdas nas superfícies dos grãos são consideradas, esta razão tende a aumentar com o aumento da densidade. Para o caso de menor extinção visual, verifica-se o oposto, a razão cai. No entanto, na presença de grãos e para densidades mais elevadas, a razão volta a subir.

Por outro lado, a razão  $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$  aumenta nos modelos sem grãos, quando as densidades são maiores. No caso dos modelos com grão, o  $\text{C}^{18}\text{O}$  tende a diminuir em relação ao  $\text{C}^{17}\text{O}$ . No entanto, pode-se observar que esta razão cai nos estágios finais de evolução.





Figuras 5.1a: Razões  $^{13}\text{CO}/^{18}\text{O}$  dos modelos puramente químicos comparadas com os modelos simples e completo e com a perda ou não na superfície dos grãos.



Figuras 5.1b: Razões  $C^{18}O/C^{17}O$  dos modelos puramente químicos comparadas com os modelos simples e completo e com a perda ou não na superfície dos grãos.

## 5.2.2 Modelos colapsantes

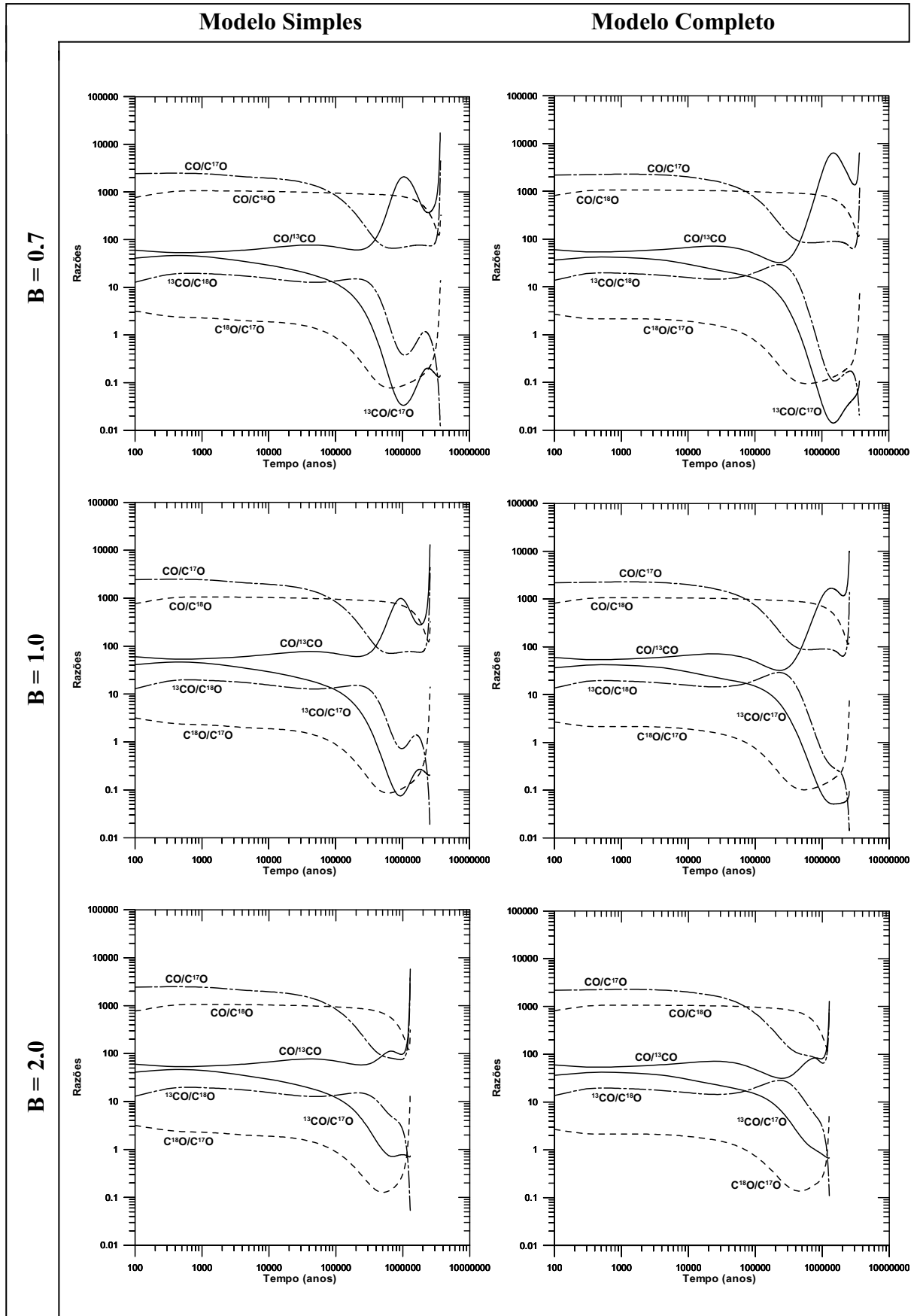
Nas Figuras 5.2a, 5.2b, 5.2c e 5.2d apresentam-se os resultados obtidos de diversos modelos de condensações escuras que experimentam diferentes velocidades de colapso. Foram consideradas duas cadeias químicas diferentes, sem grãos e densidades iniciais diferentes. Diversas razões são apresentadas, tais como:  $\text{CO}/^{13}\text{CO}$ ,  $\text{CO}/\text{C}^{17}\text{O}$ ,  $\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$  e  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{17}\text{O}$ .

Em todos os casos, parece que o aumento da velocidade do colapso e o tamanho da cadeia química não interferem muito na evolução das razões. Diferenças, um pouco mais notáveis, podem ser percebidas para todas as razões que possuem o  $^{13}\text{CO}$ , mas somente quando elas se encontram em estágios bem avançados de colapso, como pode ser visto na Figuras 5.3a e 5.3b.

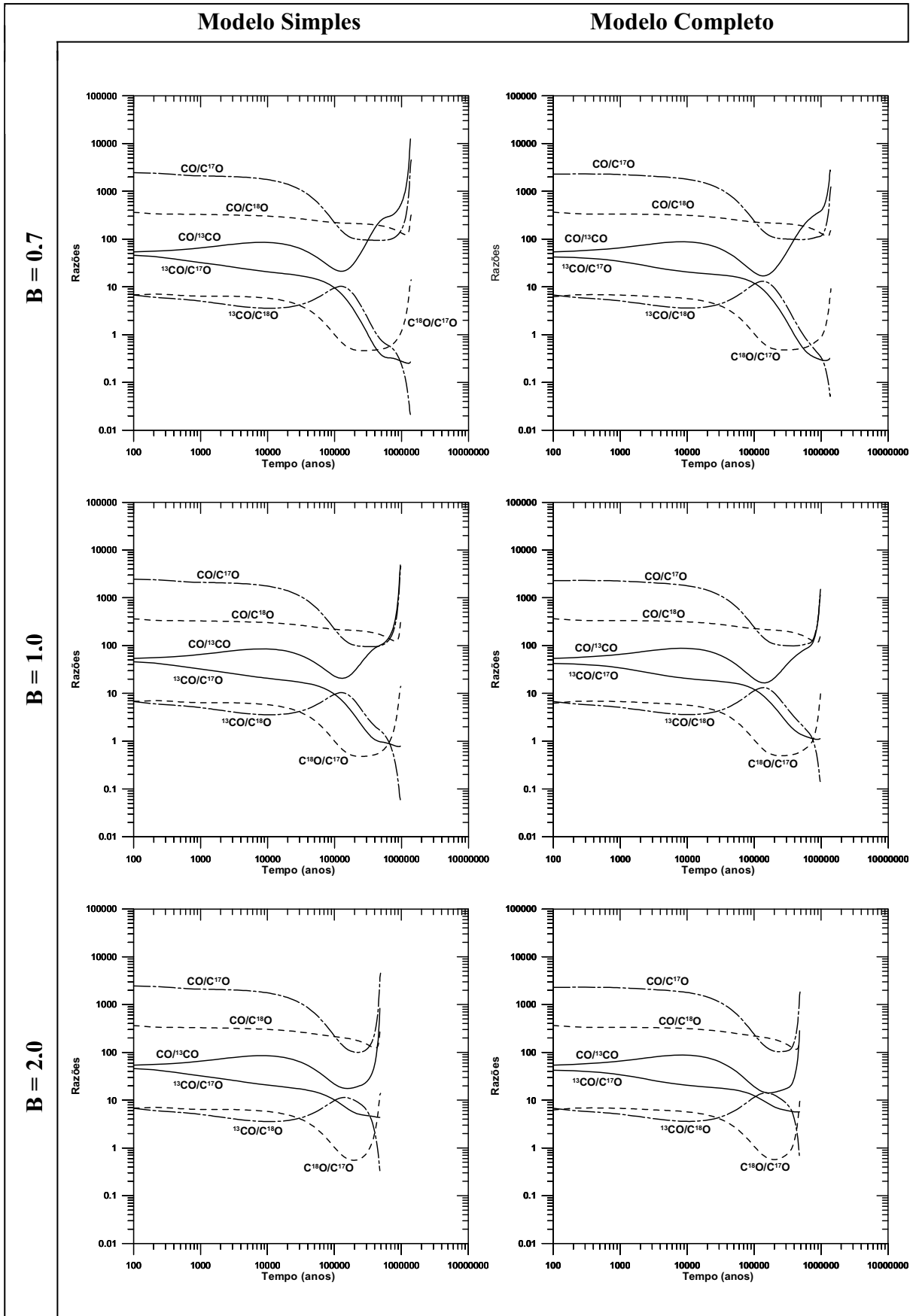
A abundância de  $^{13}\text{CO}$  tende a cair nas regiões mais densas das nuvens, visto que a reação mais importante de formação e a reação química de fracionamento,  $^{13}\text{C}^+ + \text{CO} \rightarrow ^{12}\text{C}^+ + ^{13}\text{CO}$ , que depende da presença do íon  $^{13}\text{C}^+$ . Este íon é mais abundante na periferia das nuvens e tende a decair nas regiões mais densas. Esta reação responde, também, pelo aumento da abundância de  $^{13}\text{CO}$  em relação ao  $\text{C}^{18}\text{O}$  na periferia das nuvens (e.g. FEDERMAN et al., 2003; RIDGE et al., 2003).

Para o modelo de densidade inicial  $400 \text{ cm}^{-3}$ , a razão  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$  tende a ficar acima de 10, diferenças ocorrem no final do colapso onde a razão cai para valores abaixo de 1,0. No entanto, o valor da razão  $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$  apresenta, com algumas pequenas diferenças, um comportamento inverso ao da razão  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ , no final da simulação.

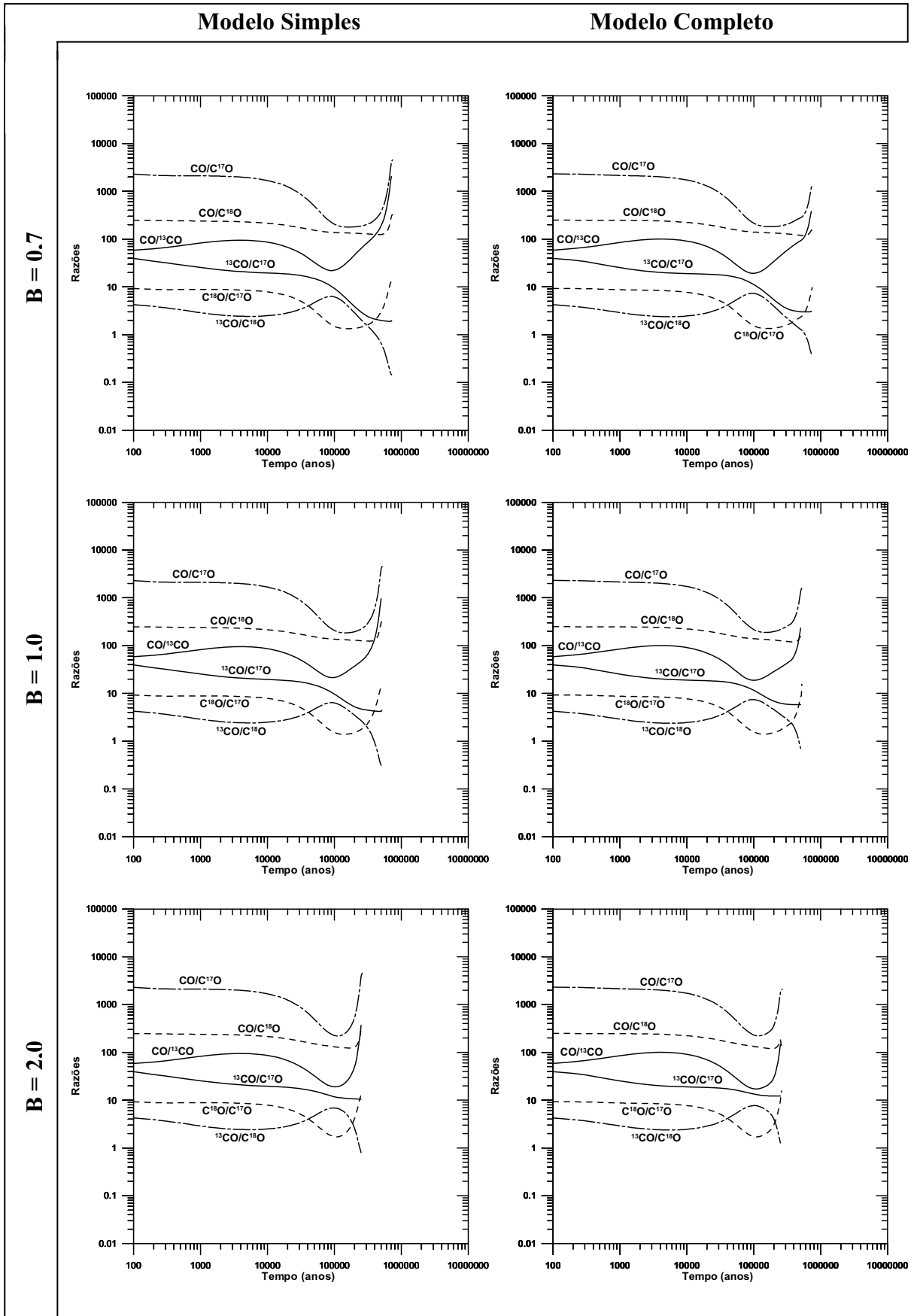
Da mesma forma que nos modelos puramente químicos, a perda das espécies gasosas nas superfícies dos grãos começa a se tornar evidente após  $10^5$  anos de evolução da nuvem e depende da sua densidade inicial (veja Figuras 5.4a e 5.4b). Para a razão  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ , a presença dos grãos de poeira tende a aumentar o seu valor, ficando entre 1,0 e 10,0. Esta razão depende da densidade inicial, mas não depende do tamanho da cadeia química. Este aumento é mais acentuado para o colapso lento. Por outro lado, a presença dos grãos diminui a razão  $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$  nos estágios mais avançados do colapso. Curiosamente, o efeito do congelamento das espécies gasosas nas superfícies dos grãos, é, em geral, menor em condensações em colapso.



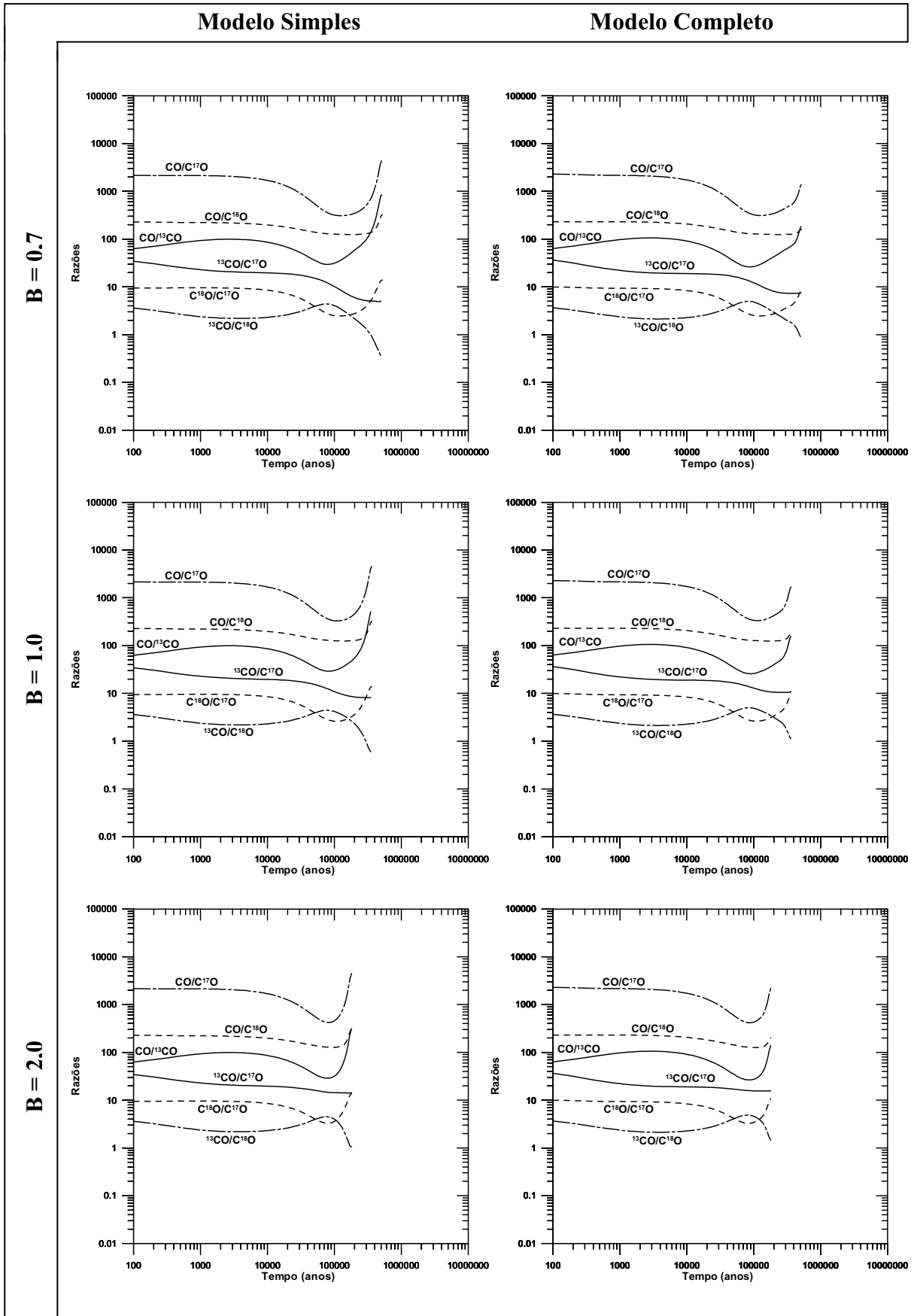
**Figuras 5.2a:** Razões de algumas moléculas obtidas pelos modelos simples e completo colapsantes, sem grãos e com densidade inicial de  $400 \text{ cm}^{-3}$ .



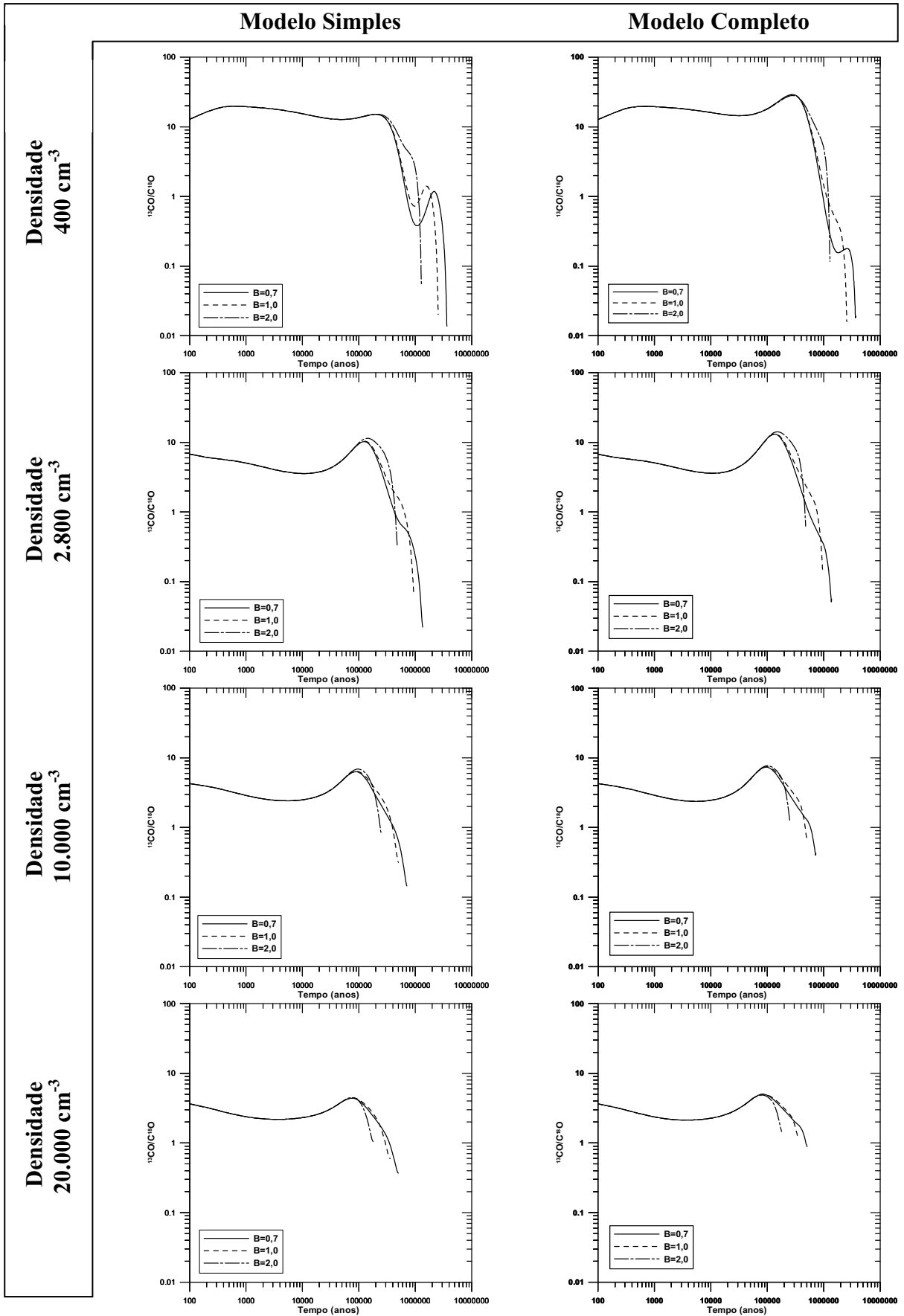
Figuras 5.2b: Razões de algumas moléculas obtidas pelos modelos simples e completo colapsantes, sem grãos e com densidade inicial de  $2.800 \text{ cm}^{-3}$ .



Figuras 5.2c: Razões de algumas moléculas obtidas pelos modelos simples e completo colapsantes, sem grãos e com densidade inicial de  $10.000 \text{ cm}^{-3}$ .

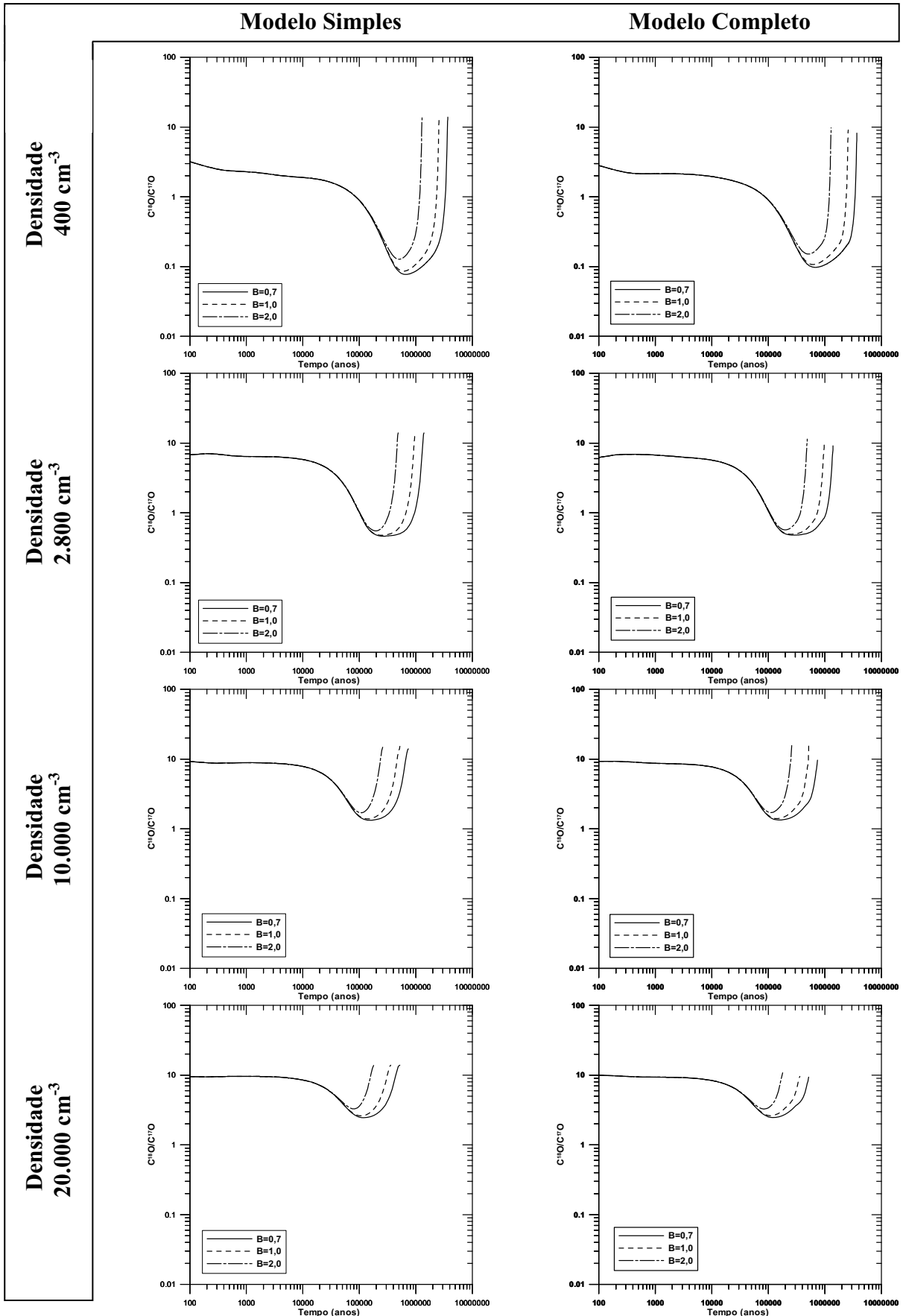


Figuras 5.2d: Razões de algumas moléculas obtidas pelos modelos simples e completo colapsantes, sem grãos e com densidade inicial de  $20.000 \text{ cm}^{-3}$ .

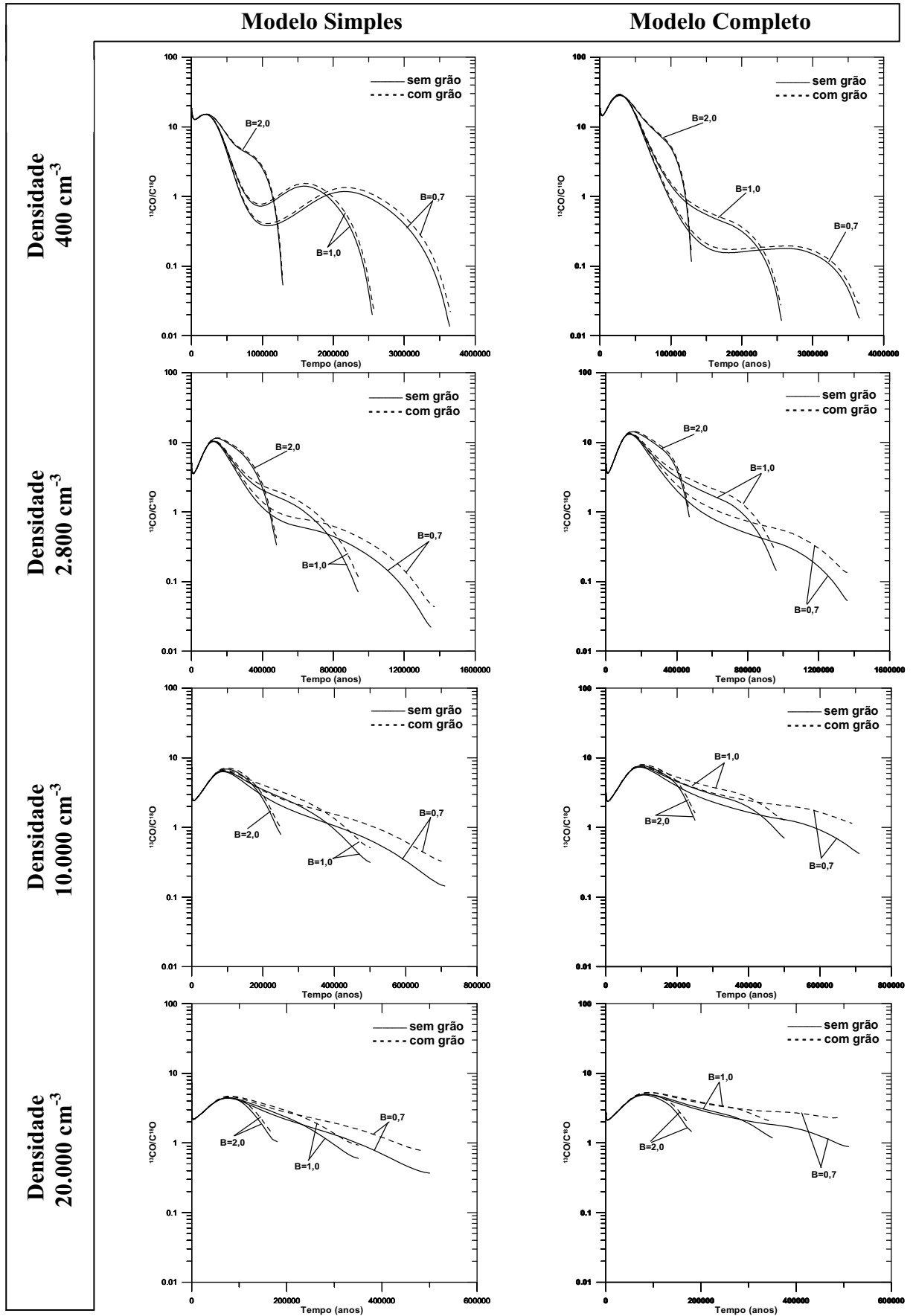


**Figuras 5.3a:** Comparação da razão  $^{13}\text{CO}/^{18}\text{O}$  para os diferentes valores de  $B$  utilizados nos modelos simples e completo (colapso - sem grãos).

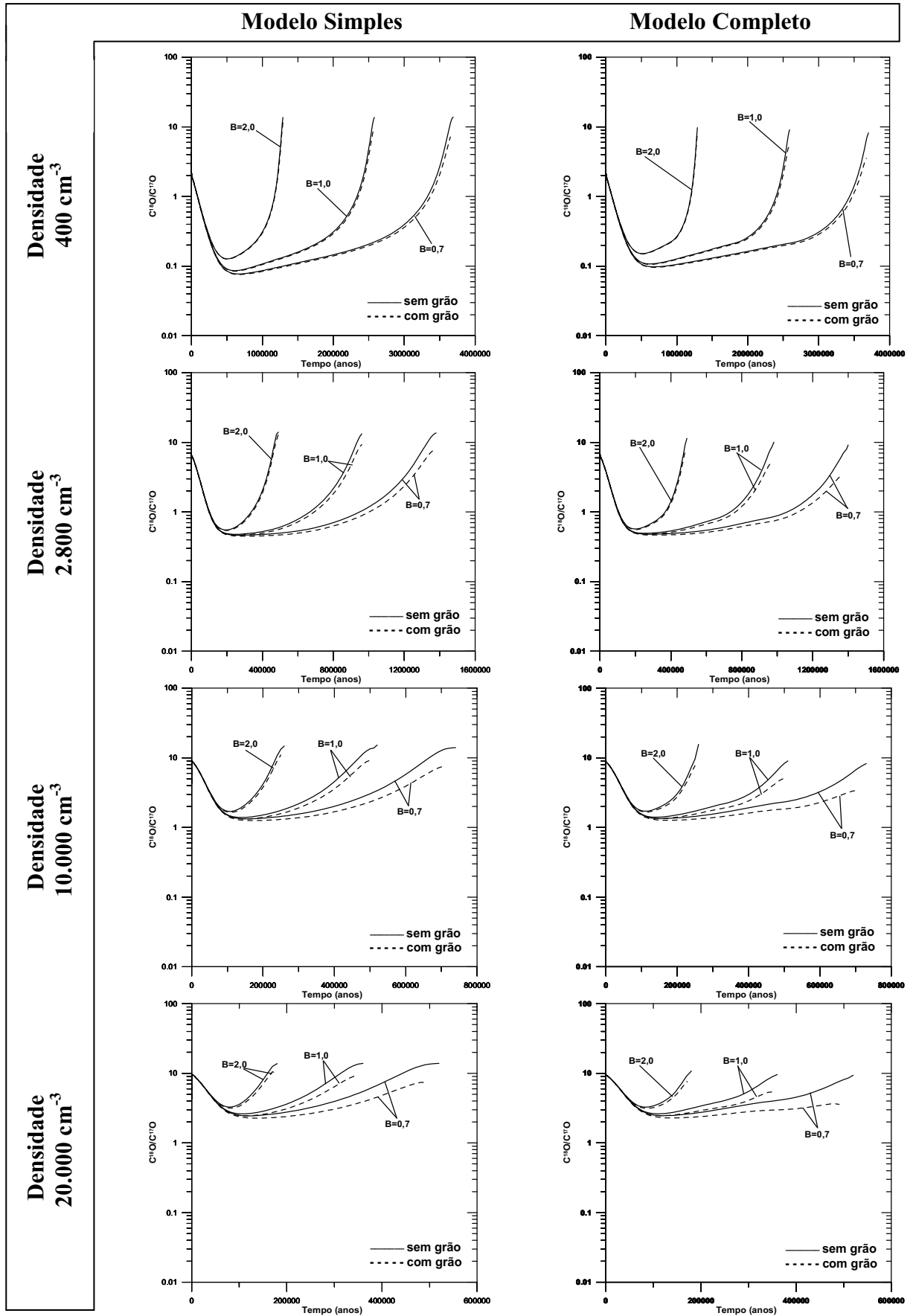




**Figuras 5.3b:** Comparação da razão  $C^{18}O/C^{17}O$  para os diferentes valores de  $B$  utilizados nos modelos simples e completo (colapso - sem grãos).



Figuras 5.4a: Razões  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$  para os modelos simples e completo comparando-se os modelos de colapso sem e com grãos e para os diferentes valores de  $B$  utilizados.



Figuras 5.4b: Razões  $C^{18}O/C^{17}O$  para os modelos simples e completo comparando-se os modelos de colapso sem e com grãos e para os diferentes valores de  $B$  utilizados.

### 5.2.3 Comparação dos dados obtidos com os observacionais

Ladd (2004) e Wouterloot, Brand e Henkel (2005) observaram condensações de nuvens moleculares escuras em Ophiucus e Taurus. As condensações de Ophiucus apresentam razões de  $C^{18}O/C^{17}O$  que variam de 2,78 a 4,35, com média de  $4,11 \pm 0,26$ . Por sua vez, as condensações de Taurus mostram valores entre 2,0 a 3,2, com valor médio de  $2,8 \pm 0,4$ .

As idades estimadas para as condensações de Ophiucus são da ordem de  $2,0 \cdot 10^5$  a  $3,0 \cdot 10^6$  anos, enquanto que as de Taurus, não devem possuir mais de  $2,0 \cdot 10^5$  anos (WOUTERLOOT; BRAND; HENKEL, 2005; HIROTA; OHISHI; YAMAMOTO, 2009). Considerando as idades dessas condensações e os valores da razão  $C^{18}O/C^{17}O$ , observa-se que os modelos puramente químicos não reproduzem as razões observadas. Por outro lado, condensações com densidades iniciais mais elevadas e que estão sofrendo colapso lento ou queda livre, reproduzem satisfatoriamente as observações.

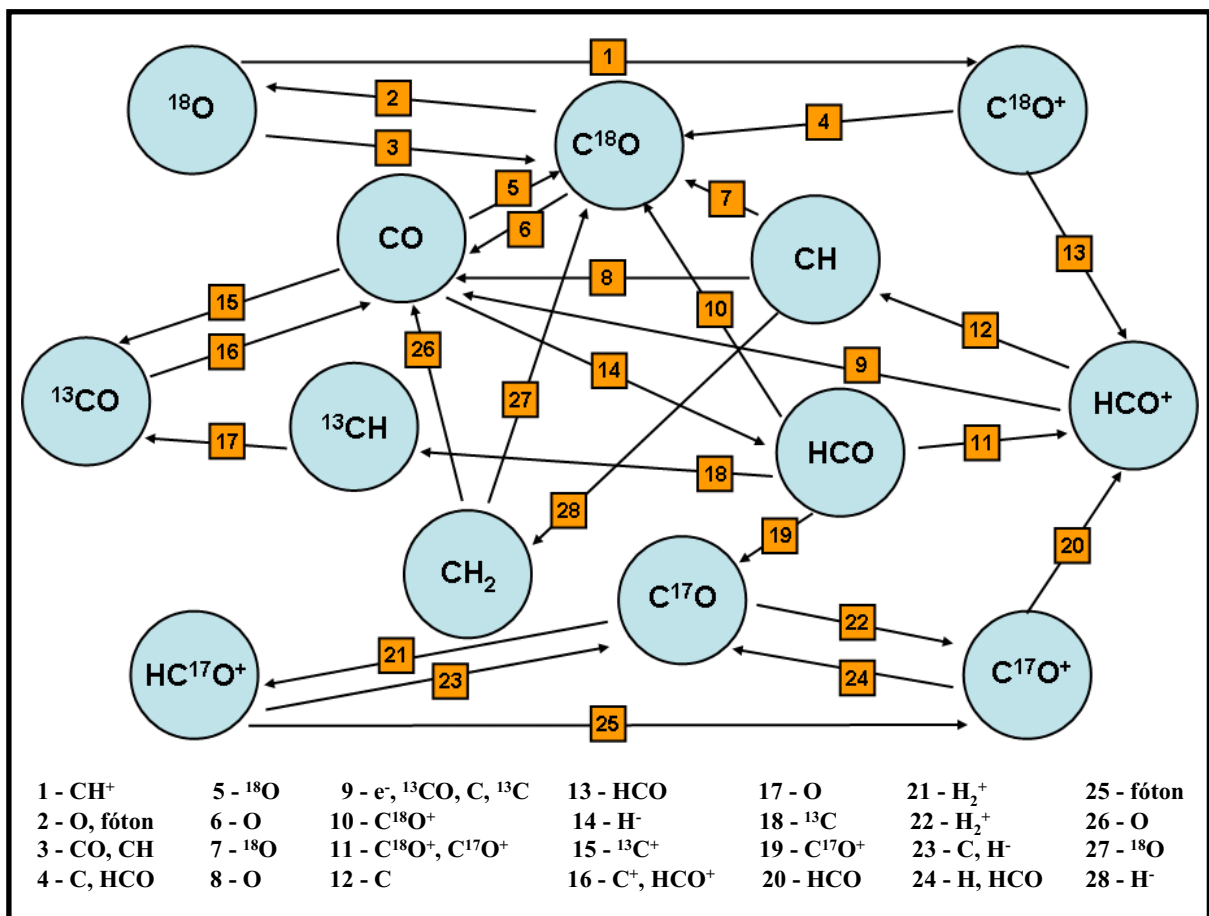
Segundo os resultados obtidos com os modelos de colapso lento, queda livre e com densidade inicial elevada, observa-se que os objetos com idades em torno de  $10^5$  anos apresentem os menores valores para a razão  $C^{18}O/C^{17}O$ , a qual está em torno de 2,0, e para objetos mais velhos, valores mais elevados. Neste caso, os resultados obtidos parecem consistentes com os observados.

Quanto à razão  $^{13}CO/C^{18}O$ , Wouterloot, Brand e Henkel (2005) observaram que esta razão varia de 10,0 a 20,0 nas partes mais externas da nuvem  $\rho$  Ophiucus e cai para 3,0 nas partes mais densas da nuvem. Por sua vez, Baudry et al. (1981) observaram várias condensações em Taurus, cuja razão em questão varia de 1,8 a 5,9, com média de 3,5.

De acordo com os modelos de colapso lento e em queda livre, bem como de maior densidade inicial, espera-se que os objetos mais novos apresentem razões de  $^{13}CO/C^{18}O$  ligeiramente mais altas que as das nuvens mais velhas, a qual varia em torno de 1,0 a 5,0. Neste caso, os resultados obtidos parecem consistentes com os observados.

### 5.2.4 A química

A Figura 5.5 apresenta um diagrama esquemático dos principais compostos e elementos químicos envolvidos na cadeia química utilizada nos modelos, bem como podem ser vistas as principais reações que levam à formação e destruição das moléculas de CO e de seus isótopos. Tanto para o modelo simples quanto para o completo, as espécies mais importantes envolvidas nesse processo são:  $^{18}\text{O}$ ,  $\text{HCO}^+$ ,  $\text{HCO}$ ,  $^{13}\text{CH}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{HC}^{17}\text{O}^+$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}^+$  e  $\text{C}^{17}\text{O}^+$ , incluindo os elétrons.



**Figura 5.5:** Diagrama esquemático das reações mais importantes dos modelos de colapso e puramente químico.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Dentre as principais conclusões do trabalho apresentado, pode-se destacar:

- a) As espécies químicas tendem a se congelar de forma mais significativa na superfície dos grãos nos estágios mais avançados da evolução da condensação. Porém, o efeito da perda de espécies gasosas em grãos é menor em condensações que estão sofrendo colapso acelerado.
- b) O tamanho da cadeia química utilizado influencia na razão dos isótopos, mas não tanto quanto a densidade inicial e a velocidade do colapso.
- c) As espécies mais importantes envolvidas no processo de formação e destruição das moléculas de CO e de seus isótopos são:  $\text{HCO}^+$ ,  $\text{HCO}$ ,  $^{13}\text{CH}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{HC}^{17}\text{O}^+$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}^+$  e  $\text{C}^{17}\text{O}^+$ , incluindo os átomos que as constituem.
- d) Os modelos de condensações escuras que sofrem colapso lento e em queda livre, mas com densidades iniciais elevadas, reproduzem satisfatoriamente as razões  $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$  e  $\text{C}^{18}\text{O}/\text{C}^{17}\text{O}$  observadas, o que permite concluir que o colapso gravitacional pode ter um importante efeito nos valores das referidas razões.

Adicionalmente, pretende-se fazer uma análise mais detalhada dos processos químicos envolvidos, para que se possam explicar as variações observadas nas razões nos estágios finais do colapso. Ainda, entre outras perspectivas estão:

- Calcular os coeficientes de taxa das reações químicas utilizando métodos de química quântica;
- Fazer testes utilizando diferentes valores de abundâncias iniciais das espécies envolvidas, bem como utilizar diferentes valores para os coeficientes  $S$  de perda nos grãos;
- Incorporar um modelo de colapso mais elaborado, que envolva os diferentes mecanismos de sustentação da nuvem molecular.

## REFERÊNCIAS

- AGÚNDEZ, M.; CERNICHARO, J.; GUÉLIN, M. Discovery of phosphoethyne (HCP) in space: phosphorus chemistry in circumstellar envelopes. **The Astrophysical Journal**, v. 662, p. L91-L94, 2007.
- AGÚNDEZ, M. et al. Tentative detection of phosphine in IRC +10216. **Astronomy and Astrophysics**, v. 485, p. L33-L36, 2008.
- AIKAWA, Y et al. Molecular evolution in collapsing prestellar cores. **The Astrophysical Journal**, v. 552, p. 639-653, 2001.
- ANDERSON, L. D.; BANIA, T. M.; JACKSON, J. M. The molecular properties of galactic HII regions. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 181, p. 255–271, 2009.
- ANDREAZZA, C. M. **Síntese de espécies moleculares em meios astrofísicos**. 1996. 161f. Tese (Doutorado) – Departamento de Astronomia, Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- ANDREAZZA, C. M.; VICHETTI, R. M.; MARINHO, E. P. Formation of SiC by radiative association. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, DOI: 10.1111/j.1365-2966.2009.15589.x, 2009.
- ANICICH, V. G. Evaluated bimolecular ion-molecule gas phase kinetics of positive ions for use in modeling planetary atmospheres, cometary comae, and interstellar clouds. **Journal of Physical Chemistry**, v. 22, p. 1469-1569, 1993.
- APPONI, A. J. et al. Astronomical detection of rhomboidal SiC<sub>3</sub>. **The Astrophysical Journal**, v. 516, p. L103-L106, 1999.
- ARQUILLA, R.; GOLDSMITH, P. F. A detailed examination of the kinematics of rotating dark clouds. **The Astrophysical Journal**, v. 303, p. 356-374, 1986.
- AVERY, L. W. et al. Detection of the Heavy Interstellar molecule cyanodiacetylene. **The Astrophysical Journal**, v. 205, p. L173-L175, 1976.
- BALL, J. A. et al. Detection of methyl alcohol in Sagittarius. **The Astrophysical Journal**, v. 162, p. L203-L210, 1970.
- BATES, D. R. **Molecular Astrophysics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.
- BAUDRY, A. et al. Observations of HCO<sup>+</sup>, H<sup>13</sup>CO<sup>+</sup>, <sup>13</sup>CO and C<sup>18</sup>O in Taurus Cloudlets. **Astronomy and Astrophysics**, v. 104, p. 101-115, 1981.
- BELIKOV, A. E.; SMITH, M. A. State-specific low temperature reactions (HBr<sup>+</sup>, DBr<sup>+</sup>) [<sup>2</sup>Π<sub>i</sub>, v] + (H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>): channels and rates. **Chemical Physics Letters**, v. 387, p. 7-11, 2004.
- BELL, M. B. et al. Detection of HC<sub>11</sub>N in the cold dust cloud TMC-1. **The Astrophysical Journal**, v. 483, p. L61-L64, 1997.



BELLOCHE, A. et al. Detection of amino acetonitrile in Sgr B2(N). **Astronomy and Astrophysics**, v. 482, p. 179-196, 2008.

BELLOCHE, A. et al. Increased complexity in interstellar chemistry: detection and chemical modeling of ethyl formate and n-propyl cyanide in Sagittarius B2(N). **Astronomy and Astrophysics**, v. 499, p. 215-232, 2009.

BENSCH, F. et al. Detection of  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$  and observations of rare CO isotopomers toward the  $\rho$  Ophiuchi molecular cloud. **The Astrophysical Journal**, v. 562, p. L185-L188, 2001.

BERNATH, P. F.; HINKLE, K. H.; KEADY, J. J. Detection of  $\text{C}_5$  in the circumstellar shell of IRC +10216. **Science**, v. 244, p. 562-564, 1989.

BETZ, A. L. Ethylene in IRC +10216. **The Astrophysical Journal**, v. 244 p. L103-L105, 1981.

BLAKE, G. A.; KEENE, J.; PHILLIPS, T. G. Chlorine in dense interstellar clouds - the abundance of HCl in OMC-1. **The Astrophysical Journal**, v. 295, p. 501-506, 1985.

BODENHEIMER, P. **Star formation in stellar systems**. III Canary Islands Winter School of Astrophysics. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.

BROTON, N. W. et al. The detection of  $\text{HC}_9\text{N}$  in interstellar space. **The Astrophysical Journal**, v. 223, p. L105-L107, 1978.

BROTON, N. W. et al. The detection of interstellar methylcyanoacetylene. **The Astrophysical Journal**, v. 276, p. L25-L29, 1984.

BROWN, R. D. et al. Discovery of interstellar methyl formate. **The Astrophysical Journal**, v. 197, L29-L31, 1975.

BROWN, R. D. et al. Tricarbon monoxide in TMC-1. **The Astrophysical Journal**, v. 297, p. 302-308, 1985.

BROWN, P. N.; HINDMARSH, A. C. Reduced storage matrix methods in stiff ODE systems. **Journal of Applied Mathematics and Computing**, v. 31, p. 40-91, 1989.

BRÜNKEN, S. et al. Detection of the carbon chain negative ion  $\text{C}_8\text{H}^-$  in TMC-1. **The Astrophysical Journal**, v. 664, p. L43-L46, 2007.

BRÜNKEN, S. et al. Laboratory detection of HOCN and tentative identification in Sgr B2. **The Astrophysical Journal**, v. 697, p. 880-885, 2009.

BUHL, D.; SNYDER, L. E. Unidentified interstellar microwave line. **Nature**, v. 228, p. 267-267, 1970.

BUHL, D.; SNYDER, L. E. **The detection of a mm-wave transition of methacetylene**. New York: Wiley-Interscience, 1973.

BURROWS, D. N.; MENDENHALL, J. A. soft X-ray shadowing by the Draco cloud. **Nature**, v. 351, p. 629-631, 1991.

BYRNE, G. D. **Pragmatic experiments with Krylov methods in the stiff ODE setting**. Oxford: Oxford University Press, 1992.

CACCIANI, P; UBACHS, W. High resolution study of Q-branches in the  $E^1\Pi - X^1\Sigma^+$  (0,0) band of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ . **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 225, p. 62-65, 2004.

CAROLAN, P. B. et al. CO abundances in a protostellar cloud: freeze-out and desorption in the envelope and outflow of L483. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 383, p. 705-712, 2008.

CARRUTHERS, G. R. Rocket observation of interstellar molecular hydrogen. **The Astrophysical Journal**, v. 161, p. L81-L85, 1970.

CERNICHARO, J. et al Tentative detection of the  $\text{C}_5\text{H}$  radical. **Astronomy and Astrophysics**, v. 164, p. L1-L4, 1986.

CERNICHARO, J.; GUÉLIN, M. Metals in IRC +10216 - detection of NaCl, AlCl, and KCl, and tentative detection of AlF. **Astronomy and Astrophysics**, v. 183, p. L10-L12, 1987.

CERNICHARO, J. et al. Tentative detection of  $\text{CH}_3\text{NC}$  towards Sgr B2. **Astronomy and Astrophysics**, v. 189, p. L1-L2, 1988.

CERNICHARO, J. et al. Astronomical and laboratory detection of the SiC radical. **The Astrophysical Journal**, v. 341, p. L25-L28, 1989.

CERNICHARO, J. **Physics of star formation and early stellar evolution**. Kluwer: Dordrecht, 1991.

CERNICHARO, J. et al. Astronomical detection of  $\text{H}_2\text{CCC}$ . **The Astrophysical Journal**, v. 368, p. L39-L41, 1991a.

CERNICHARO, J. et al. Astronomical detection of  $\text{H}_2\text{CCCC}$ . **The Astrophysical Journal**, v. 368, p. L43-L45, 1991b.

CERNICHARO, J.; GUÉLIN, M. Discovery of the  $\text{C}_8\text{H}$  radical. **Astronomy and Astrophysics**, v. 309, p. L27-L30, 1996.

CERNICHARO, J. et al. Infrared space observatory's discovery of  $\text{C}_4\text{H}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2$ , and benzene in CRL 618. **The Astrophysical Journal**, v. 546, p. L123-L126, 2001.

CERNICHARO, J.; GUÉLIN, M.; PARDO, J. R. Detection of the linear radical  $\text{HC}_4\text{N}$  in IRC +10216. **The Astrophysical Journal**, v. 615, p. L145-L148, 2004.

CERNICHARO, J. et al. Astronomical detection of  $\text{C}_4\text{H}^-$ , the second interstellar anion. **Astronomy and Astrophysics**, v. 467, p. L37-L40, 2007.

CERNICCHARO, J. et al. Detection of  $C_5N^+$  and vibrationally excited  $C_6H$  in IRC +10216. **The Astrophysical Journal**, v. 688, p. L83-L86, 2008.

CHARNLEY, S. B.; RODGERS, S. D. Clouds, clumps, cores & comets – a cosmic chemical connection?. **Advances in Geoscience**, in press (arXiv: 0806.3103), 2008.

CHEUNG, A. C. et al. Detection of  $NH_3$  molecules in the interstellar medium by their microwave emission. **Physical Review Letters**, v. 25, p. 1701-1705, 1968.

CHEUNG, A. C. et al. Detection of water in interstellar regions by its microwave radiation. **Nature**, v. 221, p. 626-626, 1969.

COCHRAN, A. L.; COCHRAN, W. D.; BAKER, E. S.  $N_2^+$  and  $CO^+$  in comets 122P/1995 S1 (deVico) and C/1995 O1 (Hale-Bopp). **Icarus**, V. 146, p. 583-593, 2000.

COMBES, F. et al. Acetone in interstellar space. **Astronomy and Astrophysics**, v. 180, p. L13-L16, 1987.

COMBES, F.; WIKLIND, T. Search for LiH in the ISM towards B0218+357. **Astronomy and Astrophysics**, v. 334, p. L81-L84, 1998.

COX, D. P.; SMITH, B. W. Large-scale effects of supernova remnants on the Galaxy: generation and maintenance of a hot network of tunnels. **Astrophysical Journal**, v. 189, p. L105-L108, 1974.

CRAPSI, A. et al. Observations of L1521F: a highly evolved starless core. **Astronomy and Astrophysics**, v. 420, p. 957-974, 2004.

CRUTCHER, R. M.; HAKOBIAN, N.; TROLAND, T. H. Testing magnetic star formation theory. **The Astrophysical Journal**, v. 685, p. 281-310, 2008.

DALGARNO, A. **Chemistry in Space**. Kluwer: Dordrecht, 1991.

DALGARNO, A. **Dissociative Recombination**. New York: Plenum Press, 1993.

DAME, T. M. et al. A composite CO survey of the entire Milky Way. **The Astrophysical Journal**, v. 322, p. 706-720, 1987.

DESPAIN, K. H. Convective neutron and s-process element production in deeply mixed envelopes. **The Astrophysical Journal**, v. 212, p. 774-790, 1977.

D'HENDECOURT, L. B.; JOURDAIN DE MUIZON, M. The discovery of interstellar carbon dioxide. **Astronomy and Astrophysics**, v. 223, p. L5-L8, 1989.

DI FRANCESCO, J. et al., Abundances of molecular species in Barnard 68. **The Astrophysical Journal**, v. 124, p. 2749-2755, 2002.

DI FRANCESCO, J. et al. **An observational perspective of low-mass dense cores I: internal physical and chemical properties**. Protostars and Planets V., 2006.

DICKENS, J. E. et al. Detection of interstellar ethylene oxide ( $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}$ ). **The Astrophysical Journal**, v. 489, p. 753-757, 1997.

DOUGLAS, A. E.; HERZBERG, G. Note on  $\text{CH}^+$  in interstellar space and in the laboratory. **The Astrophysical Journal**, v. 94, p. 381-381, 1941.

DULEY, W. W.; WILLIAMS, D. A. **Interstellar Chemistry**. London: Academic Press, 1984.

EDDINGTON, A. S. Bakerian lecture. diffuse matter in interstellar space. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, v. 111, p. 424-456, 1926.

EICHELBERGER, B. R.; SNOW, T. P.; BIERBAUM, V. M. Collision rate constants for polarizable ions. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 14, p. 501-505, 2003.

ELMEGREEN, B. G. Star formation in a crossing time. **The Astrophysical Journal**, v. 530, p. 277-281, 2000.

ERICKSON, R. N. et al. Detection of interstellar  $\text{CO}^+$  toward OMC-1. **The Astrophysical Journal**, v. 245, p. L83-L86, 1981.

FALLSCHEER, C. et al. Rotational structure and outflow in the infrared dark cloud. **Astronomy and Astrophysics**, v. 504, p. 127-137, 2009.

FEDERMAN, S. R. et al. Further evidence for chemical fractionation from ultraviolet observations of carbon monoxide. **The Astrophysical Journal**, v. 591, p. 986-999, 2003.

FEUCHTGRUBER, H. et al. Detection of interstellar  $\text{CH}_3$ . **The Astrophysical Journal**, v. 535, p. L111-L114, 2000.

FIELD, G. B. **Conditions in collapsing clouds**. Tucson: University of Arizona Press, 1978.

FORESTINI, M.; CHARBONNEL, C. Nucleosynthesis of light elements inside thermally pulsing AGB stars: I. the case of intermediate-mass stars. **Astronomy and Astrophysics Supplement Series**, v. 123, p. 241-272, 1997.

FORESTINI, M.; GUÉLIN, M.; CERNICARO, J.  $^{14}\text{C}$  in AGB stars: the case of IRC+10216. **Astronomy and Astrophysics**, v. 317, p. 883-888, 1997.

FRANKOWSKI, A.; SOKER, N. Very late thermal pulses influenced by accretion in planetary nebulae. **New Astronomy**, v. 14, p. 654-658, 2009.

FRERKING, M. A.; LINKE, R. A.; THADDEUS, P. Interstellar isothiocyanic acid. **The Astrophysical Journal**, v. 234, p. L143-L145, 1979.

FUENTE, A. Tentative Detection of  $\text{CO}^+$  toward Cygnus A. **The Astrophysical Journal**, v. 545, p. L113-L116, 2000.

GARDNER, F. F.; WINNEWISSER, G. The Detection of interstellar vinyl cyanide (acrylonitrile). **The Astrophysical Journal**, v. 195, p. L127-L130, 1975.

GEAR, C. W. **Numerical initial value problems in ordinary differential equations**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc., 1971.

GEBALLE, T. R.; OKA, T. Detection of  $\text{H}_3^+$  in interstellar space. **Nature**, v. 384, p. 334-335, 1996.

GIOUMOUSIS, G.; STEVENSON, D. P. Reactions of gaseous molecule ions with gaseous molecules. V. theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 29, p. 294-299, 1958.

GODFREY, P. D. et al. Discovery of interstellar methanimine (formaldimine). **Astrophysical Letters**, v. 13, p. 119-119, 1973.

GOLDHABER, D. M.; BETZ, A. L. Silane in IRC +10216. **The Astrophysical Journal**, v. 279, p. L55-L58, 1984.

GOTTLIEB, C. A. **Detection of acetaldehyde in Sagittarius**. New York: Wiley-Interscience, 1973.

GOTTLIEB, C. A.; BALL, J. Interstellar sulfur monoxide. **The Astrophysical Journal**, v. 184, p. L59-L64, 1973.

GOTTLIEB, C. A. et al. Detection of interstellar nitrogen sulfide. **The Astrophysical Journal**, v. 200, p. L147-L149, 1975.

GRAEDEL, T. E.; LANGER, W. D.; FRERKING, M. A. The kinetic chemistry of dense interstellar clouds. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 48, p. 321-368, 1982.

GUÉLIN, M.; THADDEUS, P. Tentative detection of the  $\text{C}_3\text{N}$  radical. **The Astrophysical Journal**, v. 212, p. L81-L85, 1977.

GUÉLIN, M.; GREEN, S.; THADDEUS, P. Detection of the  $\text{C}_4\text{H}$  radical toward IRC +10216. **The Astrophysical Journal**, v. 224, p. L27-L30, 1978.

GUÉLIN, M. et al. A new free radical in IRC +10216. **Astronomy and Astrophysics**, v. 157, p. L17-L20, 1986.

GUÉLIN, M. et al. Free CP in IRC +10216. **Astronomy and Astrophysics**, v. 230, p. L9-L11, 1990.

GUÉLIN, M.; CERNICHARO, J. Astronomical detection of the HCCN radical - toward a new family of carbon-chain molecules?. **Astronomy and Astrophysics**, v. 244, p. L21-L24, 1991.

GUÉLIN, M. et al. Detection of a new linear carbon chain radical:  $\text{C}_7\text{H}$ . **Astronomy and Astrophysics**, v. 317, p. L1-L4, 1997.

GUÉLIN, M.; NEININGER, N.; CERNICHARO, J. Astronomical detection of the cyanobutadiynyl radical  $C_5N$ . **Astronomy and Astrophysics**, v. 355, p. L1-L4, 1998.

GUÉLIN, M. et al. Astronomical detection of the free radical SiCN. **Astronomy and Astrophysics**, v. 369, p. L9-L12, 2000.

GUÉLIN, M. et al. Detection of the SiNC radical in IRC +10216. **Astronomy and Astrophysics**, v. 426, p. L49-L52, 2004.

GUPTA S. K. et al. Reactions of thermal energy ions. VI. Hydrogen-transfer ion–molecule reactions involving polar molecules. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 45, p. 3107-3117, 1967.

HALFEN, D. T.; CLOUTHIER, D. J.; ZIURYYS, L. M. Detection of the CCP radical ( $X\ 2\Pi_r$ ) in IRC +10216: a new interstellar phosphorus-containing species. **The Astrophysical Journal**, v. 677, p. L101-L104, 2008.

HALFEN, D. T. et al. Detection of a new interstellar molecule: thiocyanic acid HSCN. **The Astrophysical Journal**, v. 702, p. L124-L127, 2009.

HARTMANN, J. Investigations on the spectrum and orbit of delta Orionis. **The Astrophysical Journal**, v. 19, p. 268-286, 1904.

HEGER, M. L. The occurrence of stationary D lines of sodium in the spectroscopic binaries, [beta] Scorpii and [delta] Orionis. **Lick Observatory Bulletin**, v. 10, p. 59-63, 1919.

HERBST, E **Interstellar Processes**. Reidel: Dordrecht, 1987.

HILL, J. K. Initial mass functions from ultraviolet stellar photometry: a comparison of Lucke and Hodge OB associations near 30 Doradus with the nearby field. **The Astrophysical Journal**, v. 425, p. 122-126, 1994.

HINDMARSH, A. C. **Ordinary differential equation system solver**. Berkeley: LLNL Report UCID-30001, 1974.

HINDMARSH, A. C. **ODEPACK: a systematized collection of ODE solvers**. Amsterdam: North-Holland, 1983.

HINKLE, K. H.; KEADY, J. J.; BERNATH, P. F. Detection of  $C_3$  in the circumstellar shell of IRC +10216. **Science**, v. 241, p. 1319-1322, 1988.

HIROTA, T.; OHISHI, M.; YAMAMOTO, S. A search for carbon-chain-rich cores in dark clouds. **The Astrophysical Journal**, v. 699, p. 585-602, 2009.

HJALMARSON, A.; FRIBERG, P. **Formation and evolution of low mass stars**. Dordrecht: D. Reidel, 1988.

HOLLIS, J. M.; JEWELL, P. R.; LOVAS, F. J. A search for methylene in the Orion nebula. **The Astrophysical Journal**, v. 346, p. 794-798, 1989.

HOLLIS, J. M.; LOVAS, F. J.; JEWELL, P. R. Interstellar glycolaldehyde: the first sugar. **The Astrophysical Journal**, v. 540, p. L107-L110, 2000.

HOLLIS, J. M. et al. Interstellar antifreeze: ethylene glycol. **The Astrophysical Journal**, v. 571, p. L59-L62, 2002.

HOLLIS, J. M. et al. Green bank telescope detection of new interstellar aldehydes: propenal and propanal. **The Astrophysical Journal**, v. 610, p. L21-L24, 2004.

HOLLIS, J. M. et al. Cyclopropanone ( $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{O}$ ): A new interstellar ring molecule. **The Astrophysical Journal**, v. 642, p. 933-939, 2006a.

HOLLIS, J. M. et al. Detection of acetamide ( $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ): the largest interstellar molecule with a peptide bond. **The Astrophysical Journal**, v. 643, p. L25-L28, 2006b.

HOPPE, P. et al. Isotopic properties of silicon carbide X grains from the Murchison meteorite in the size range 0.5-1.5  $\mu\text{m}$ . **Meteoritics & Planetary Science**, v. 35, p. 1157-1176, 2000.

HOWE, D. A.; TAYLOR, S. D.; WILLIAMS, D. A. The chemistry of core collapse in TMC1. **Monthly Notice of the Royal Astronomical Society**, v. 279, p. 143-151, 1996.

IRVINE, W. M. et al. Identification of the interstellar cyanomethyl radical ( $\text{CH}_2\text{CN}$ ) in the molecular clouds TMC-1 and Sagittarius B2. **The Astrophysical Journal**, v. 334, p. L107-L111, 1988a.

IRVINE, W. M. et al. A new interstellar polyatomic molecule: detection of propynal in the cold cloud TMC-1. **The Astrophysical Journal**, v. 335, p. L89-L93, 1988b.

JEFFERTS, K. B. et al. Detection of interstellar carbonyl sulfide. **The Astrophysical Journal**, v. 168, p. L111-L113, 1971.

JESSOP, N. E.; WARD-THOMPSON, D. A far-infrared survey of molecular cloud cores. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 311, p. 63-74, 2000.

JOHNSON, D. R. et al. Detection of interstellar ethyl cyanide. **The Astrophysical Journal**, v. 218, p. 370-376, 1977.

JORGENSEN, J. K.; SCHÖIER, F. L.; VAN DISHOECK, E. F. Physical structure and CO abundance of low-mass protostellar envelopes. **Astronomy and Astrophysics**, v. 389, p. 908-930, 2002.

KAIFU, N. et al. Detection of interstellar methylamine. **The Astrophysical Journal**, v. 191, p. L135-L137, 1974.

KALER, J. B. **Cosmic Clouds**. Kosmische Wolken: Scientific American Library, 1997.

KANDORI, R. et al. Near-infrared imaging survey of Bok Globules: density structure. **The Astronomical Journal**, v. 130, p. 2166-2184, 2005.

KAPTEYN, J. C. On the absorption of light in space. **The Astrophysical Journal**, v. 29, p. 46-54, 1909.

KAWAGUCHI, K. et al. Detection of isocynoacetylene HCCNC in TMC-1. **The Astrophysical Journal**, v. 386, p. L51-L53, 1992a.

KAWAGUCHI, K. et al. Detection of HNCCC in TMC-1. **The Astrophysical Journal**, v. 396, p. L49-L51, 1992b.

KAWAGUCHI, K. et al. Detection of a new molecular ion  $\text{HC}_3\text{NH}^+$  in TMC-1. **The Astrophysical Journal**, v. 420, p. L95-L97, 1994.

KIMURA, R. K. **Moléculas na região ionizada de nebulosas planetárias**. 2007. 116f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

KIRBY, K. **Molecular Astrophysics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.

KLAPPER, G. et al Laboratory precision measurements of the rotational spectrum of  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ . **The Astrophysical Journal**, v. 582, p. 262-268, 2003.

KNAUTH, D. C. et al. The interstellar  $\text{N}_2$  abundance towards HD 124314 from far-ultraviolet observations. **Nature**, v. 409, p. 636-638, 2004.

KREBS, J.; HILLEBRANDT, W. The interaction of supernova shockfronts and nearby interstellar clouds. **Astronomy and Astrophysics**, v. 128, p. 411-419, 1983.

KROTO, H. W. et al. The detection of cyanoheptatriyne in Heiles's cloud 2. **The Astrophysical Journal**, v. 219, p. L133-L137, 1978.

KUAN, Y. J. et al. Interstellar glycine. **The Astrophysical Journal**, v. 593, p. 848-867, 2003.

KWOK, S. **Origin and evolution of planetary nebulae**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.

KWOK, S.; SU, K. Y. L. Discovery of multiple coaxial rings in the quadrupolar planetary Nebula NGC 6881. **The Astrophysical Journal**, v. 635, p. L49-L52, 2005.

LACY, J. H. et al. Discovery of interstellar acetylene. **The Astrophysical Journal**, v. 342, p. L43-L46, 1989.

LACY, J. H. et al. Discovery of interstellar methane - observations of gaseous and solid  $\text{CH}_4$  absorption toward young stars in molecular clouds. **The Astrophysical Journal**, v. 376, p. 556-560, 1991.

LADA, C. J. et al. The dynamical state of Barnard 68: a thermally supported, pulsating dark cloud, **The Astrophysical Journal**, v. 586, p. 286-295, 2003.

LADD, E. F. On the relative abundance of  $\text{C}^{18}\text{O}$  and  $\text{C}^{17}\text{O}$  in the Taurus molecular cloud. **The Astrophysical Journal**, v. 610, p. 320-328, 2004.



LANGER, W. D. et al. Carbon and oxygen isotope fractionation in dense interstellar clouds. **The Astrophysical Journal**, v. 277, p. 581-604, 1984.

LANGER, W. D.; PENZIAS, A. A. (C-12)/(C-13) isotope ratio in the local interstellar medium from observations of (C-13)(O-18) in molecular clouds. **The Astrophysical Journal**, v. 408, p. 539-547, 1993.

LANGER, W. D. et al. First astronomical detection of the cumulene carbon chain molecule  $H_2C_6$  in TMC-1. **The Astrophysical Journal**, v. 480, p. L63-L66, 1997.

LANGEVIN, P. **Ann. Chem. Phys.**, v. 5, p. 245, 1905.

LARSON, R. B. Turbulence and star formation in molecular clouds. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 194, p. 809-826, 1981.

LARSON, B. et al. Molecular oxygen in the  $\rho$  Ophiuchi cloud. **Astronomy and Astrophysics**, v. 466, p. 999-1003, 2007.

LATTER, W. B.; WALKER, C. K.; MALONEY, P. R. Detection of the carbon monoxide ion ( $CO^+$ ) in the interstellar medium and a planetary nebula. **The Astrophysical Journal**, v. 419, p. L97-L100, 1993.

LE TEUFF, Y. H.; MILLAR, T. J.; MARKWICK, A. J. The UMIST database for astrochemistry 1999. **Astronomy and Astrophysics Supplement Series**, v. 146, p. 157-168, 2000.

LEE, C. W.; MYERS, P. C.; TAFALLA, M. A survey for infall motions toward starless cores. II. CS (2-1) and  $N_2H^+$  (1-0) mapping observations. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 136, p. 703-734, 2001.

LEE, C. W.; MYERS, P. C.; PLUME, R. A survey for infall motions toward starless cores. III. CS (3-2) and  $DCO^+$  (2-1) observations. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 153, p. 523-543, 2004.

LEITCH-DEVLIN, M. A.; WILLIAMS, D. A. Sticking coefficients for atoms and molecules at the surfaces of interstellar dust grains. **Monthly Notice of the Royal Astronomical Society**, v. 213, p. 295-306, 1985.

LEQUEUX, J.; ROUEFF, E. Interstellar molecules. **Physics Reports**, v. 200, p. 241-299, 1991.

LIDE, D. R. **HandBook of Chemistry and Physics**. London: CRC Press, 2008.

LINKE, R. A.; FRERKING, M. A.; THADDEUS, P. Interstellar methyl mercaptan. **The Astrophysical Journal**, v. 234, p. L139-L142, 1979.

LINTOTT, C. J. et al. Molecular abundance ratios as a tracer of accelerated collapse in regions of high-mass star formation. **The Astrophysical Journal**, v. 620, p. 795-799, 2005.

- LISZT, H. S.; TURNER, B. E. Microwave detection of interstellar NO. **The Astrophysical Journal**, v. 224, p. L73-L76, 1978.
- LOVAS, F. J. et al. Hyperfine structure identification of interstellar cyanoallene toward TMC-1. **The Astrophysical Journal**, v. 637, p. L37-L40, 2006a.
- LOVAS, F. J. et al. Detection of ketenimine ( $\text{CH}_2\text{CNH}$ ) in Sagittarius B2(N) hot cores. **The Astrophysical Journal**, v. 645, p. L137-L140, 2006b.
- LUCAS, R.; LISZT, H. S. Comparative chemistry of diffuse clouds. III. sulfur-bearing molecules. **Astronomy and Astrophysics**, v. 384, p.1054-1061, 2002.
- MACIEL, W. J. **Astrofísica do meio interestelar**. São Paulo: EdUSP, 2002.
- MARÇALO, J.; PIRES DE MATOS, A. Organolanthanide chemistry in the gas phase. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 647, p. 216-224, 2002.
- MARCELINO, N. et al. Discovery of interstellar propylene ( $\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ ): missing links in interstellar gas-phase chemistry. **The Astrophysical Journal**, v. 665, p. L127-L130, 2007.
- MARCELINO, N. et al. Discovery of fulminic acid, HCNO, in dark clouds. **The Astrophysical Journal**, v. 690, p. L27-L30, 2009.
- MARSHALL, F. J.; CLARK G. W. SAS 3 survey of the soft X-ray background. **The Astrophysical Journal**, v. 287, p. 633-652, 1984.
- MCCAMMON, D.; SANDERS, W. T. The Soft X-Ray Background and Its Origins. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 28, p. 657-688, 1990.
- MCCARTHY, M. C. et al. Laboratory and astronomical identification of the negative molecular ion  $\text{C}_6\text{H}$ . **The Astrophysical Journal**, v. 652, p. L141-L144, 2006.
- MCKELLAR, A. Evidence for the molecular origin of some hitherto unidentified interstellar lines. **Publications of the Astronomical Society of the Pacific**, v. 52, p. 187-192, 1940.
- MEHRINGER, D. M. et al. Detection and confirmation of interstellar acetic acid. **The Astrophysical Journal**, v. 480, p. L71-L74, 1997.
- MERRILL, P. W. Unidentified interstellar lines. **Publications of the Astronomical Society of the Pacific**, v. 46, p. 206-207, 1934.
- MEYER, D. M.; ROTH, K. C. Discovery of interstellar NH. **The Astrophysical Journal**, v. 376, p. L49-L52, 1991.
- MITCHELL, A.; BRIAN, J. The dissociative recombination of molecular ions. **Physics Reports**, v. 186, p. 215-248, 1990.
- MORAN, T. F.; HAMILL, W. H. Cross section of ion-permanent-dipole reactions by mass spectrometry. **Journal of Chemical Physics**, v. 39, p. 1413-1422, 1963.

MORRIS, M. et al. Detection of interstellar SiS and a study of the IRC +10216 molecular envelope. **The Astrophysical Journal**, v. 199, p. L47-L51, 1975.

MOUSCHOVIAS, T. C. Nonhomologous contraction and equilibria of self-gravitating, magnetic interstellar clouds embedded in an intercloud medium: Star formation. II – Results. **The Astrophysical Journal**, v. 207, p. 141-158, 1976.

MYERS, P. C.; BENSON, P. J.; HO, P. T. P. Observations of HC<sub>5</sub>N and NH<sub>3</sub> in Taurus. **The Astrophysical Journal**, v. 233, p. L141-L145, 1979.

MYERS, P. C. Dense cores in dark clouds. III - subsonic turbulence. **The Astrophysical Journal**, v. 270, p. 105-118, 1983.

NAKAI, H. et al. Theoretical study on ammonia cluster ions: nature of kinetic magic number. **Journal of Chemical Physics**, v. 112, p. 7409-7415, 2000.

NEJAD, L. A. M.; WILLIAMS, D. A.; CHARNLEY, S. B. Dynamical models of molecular clouds: nitrogen chemistry. **Monthly Notice of the Royal Astronomical Society**, v. 246, p. 183-190, 1990.

NEJAD, L. A. M.; HARTQUIST, T. W.; WILLIAMS, D. A. Models of dense cores in translucent regions of low mass star formation. **Astrophysics and Space Science**, v. 220, p. 261-284, 1994.

NEJAD, L. A. M. A comparison of stiff solvers for astrochemical kinetics problems. **Astrophysics and Space Science**, v. 299, p. 1-29, 2005.

NEUFELD, D. A. et al. Discovery of interstellar hydrogen fluoride. **The Astrophysical Journal**, v. 488, p. L141-L144, 1997.

NEUFELD, D. A. et al. Discovery of interstellar CF<sup>+</sup>. **Astronomy and Astrophysics**, v. 454, p. L37-L40, 2006.

NORMAN, C.; SILK, J. Clumpy molecular clouds - a dynamic model self-consistently regulated by T Tauri star formation. **The Astrophysical Journal**, v. 238, p. 158-174, 1980.

OHISHI, M. et al. Detection of a new circumstellar carbon chain molecule, C<sub>4</sub>Si. **The Astrophysical Journal**, v. 345, p. L83-L86, 1989.

OHISHI, M. et al. Detection of a new carbon-chain molecule, CCO. **The Astrophysical Journal**, v. 380, p. L39-L42, 1991.

OHISHI, M. et al. Detection of a new interstellar molecule, H<sub>2</sub>CN. **The Astrophysical Journal**, v. 427, p. L51-L54, 1994.

OHISHI, M. et al. Detection of a new interstellar molecular ion, H<sub>2</sub>COH<sup>+</sup> (protonated formaldehyde). **The Astrophysical Journal**, v. 471, p. L61-L64, 1996.

OPERTI, L. et al. Gas-phase ion-molecule reactions in ammonia-methylsilane mixtures studied by ion trapping. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 509, p. 151-161, 1996.

OSTERBROCK, D. E.; FERLAND, G. J. **Astrophysics of gaseous nebulae and active galactic nuclei**. Mill Valley: University Science Books, 2005.

OSTROWSKA-KOPÉC, M.; PIOTROWSKA-DOMAGALA, I. New analysis of the Comet-Tail ( $A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$ ) system in the  $^{14}\text{C}^{16}\text{O}^+$  isotopic molecule. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 233, p. 1-6, 2005.

PENZIAS, A. A. et al. Interstellar carbon monosulfide. **The Astrophysical Journal**, v. 168 p. L53-L58, 1971.

PENZIAS, A. A. The isotopic abundances of interstellar oxygen. **The Astrophysical Journal**, v. 249, p. 518-523, 1981.

PETRIE, S. Novel pathways to  $\text{CN}^-$  within interstellar clouds and circumstellar envelopes: implications for IS and CS chemistry. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 281, p. 137-144, 1996.

PONTEFRACT, M.; RAWLINGS, J. M. C. The early chemical evolution of nova outflows. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 347, p. 1294-1303, 2004.

PRAGER, J.; RIEDEL, U.; WARNATZ, J. Modeling ion chemistry and charged species diffusion in lean methane–oxygen flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, p. 1129-1137, 2007.

PREIBISCH, T.; ZINNECKER, H. Triggered star formation in the Scorpius-Centaurus OB association (Sco OB2). **Astronomical Society of the Pacific Conference Proceedings**, v. 243, p. 791-800, 2001.

RAWLINGS, J. M. C. et al. Direct diagnosis of infall in collapsing protostars – I. the theoretical identification of molecular species with broad velocity distributions. **Monthly Notice of the Royal Astronomical Society**, v. 255, p. 471-485, 1992.

REMIJAN, A. J. et al. Methyltriacetylene ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$ ) toward TMC-1: the largest detected symmetric top. **The Astrophysical Journal**, v. 643, p. L37-L40, 2006.

REMIJAN, A. J. et al. Detection of interstellar cyanoformaldehyde ( $\text{CNCHO}$ ). **The Astrophysical Journal**, v. 675, p. L85-L88, 2008.

RIDGE, N. A. et al. A  $^{13}\text{CO}$  and  $\text{C}^{18}\text{O}$  survey of the molecular gas around young stellar clusters within 1 kiloparsec of the Sun. **The Astrophysical Journal**, v. 126, p. 286-310, 2003.

RUBIN, R. H. et al. Microwave detection of interstellar formamide. **The Astrophysical Journal**, v. 169, p. L39-L44, 1971.

RUFFLE, D. P. et al. The sulphur depletion problem. **Monthly Notice of the Royal Astronomical Society**, v. 306, p. 691-695, 1999.

RUSSEL, H. N. The analysis of spectra and its application in astronomy. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 95, p. 610-636, 1935.

SAAD, Y. Finding exact and approximate block structures for ILU preconditioning. **SIAM Journal on Scientific Computing**, v. 24, p. 1107-1123, 2003.

SAGE, L. J.; MAUERSBERGER, R.; HENKEL, C. Extragalactic  $^{18}\text{O}/^{17}\text{O}$  ratios and star formation: high-mass stars preferred in starburst systems?. **Astronomy and Astrophysics**, v. 249, p. 31-35, 1991.

SAITO, S. et al. Laboratory detection and astronomical identification of a new free radical, CCS 3Sigma-. **The Astrophysical Journal**, v. 317, p. L115-L119, 1987.

SANDU, A. et al. **Benchmarking stiff ODE solvers for atmospheric chemistry equations I – implicit vs. explicit**. Iowa City: Report on Computational Mathematics 85, 1996.

SAVVA, D. et al. Carbon monoxide depletion in Orion B molecular cloud cores. **Monthly Notice of the Royal Astronomical Society**, v. 343, p. 259-267, 2003.

SCHNEE, S. TMC-1C: an accreting starless core. **The Astrophysical Journal**, v. 671, p. 1839-1857, 2007.

SHALABIEA, O. M.; GREENBERG, J. M. Chemical evolution of free-fall collapsing interstellar clouds: pseudo and real time dependent models. **Astronomy and Astrophysics**, v. 303, p. 233-241, 1995.

SHAVIV, N. J.; NAKAR, E.; PIRAN, T. Inhomogeneity in cosmic ray sources as the origin of the electron spectrum and the PAMELA anomaly. **Physical Review Letters**, v. 103, Issue 11, id. 111302, 2009.

SHU, F. H. **The Physical Universe**. California: University Science Books, 1982.

SHU, F. H.; ADAMS, F. C.; LIZANO, S. Star formation in molecular clouds - observation and theory. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 25, p. 23-81, 1987.

SINCLAIR, M. W. Detection of interstellar thioformaldehyde. **Australian Journal of Physics**, v. 26, p. 85-91, 1973.

SLIPHER, V. M. Peculiar star spectra suggestive of selective absorption of light in space. **Lowell Observatory Bulletin**, v. 2, p. 1-2, 1909.

SNYDER, L. E. et al. Microwave detection of interstellar formaldehyde. **Physical Review Letters**, v. 22, p. 679-681, 1969.

SNYDER, L. E.; BUHL, D. Observations of radio emission from interstellar hydrogen cyanide. **The Astrophysical Journal**, v. 163, p. L47-L52, 1971.

SNYDER, L. E.; BUHL, D. Interstellar isocyanic acid. **The Astrophysical Journal**, v. 177, p. 619-623, 1972.

SNYDER, L. E.; BUHL, D. Radio astronomy - interstellar methylacetylene and isocyanic acid. **Nature Physical Science**, v. 243, p. 45-45, 1973.

SNYDER, L. E. et al. Radio detection of interstellar dimethyl ether. **The Astrophysical Journal**, v. 191, p. L79-L82, 1974.

SNYDER, L. E. et al. Radio detection of interstellar sulfur dioxide. **The Astrophysical Journal**, v. 198, p. L81-L84, 1975.

SNYDER, L. E.; HOLLIS, J. M.; ULICH, B. L. Radio detection of the interstellar formyl radical. **The Astrophysical Journal**, v. 208, p. L91-L94, 1976.

SNYDER, L. E. et al. Confirmation of interstellar methylcyanodiacetylene ( $\text{CH}_3\text{C}_5\text{N}$ ). **The Astrophysical Journal**, v. 647, p. 412-417, 2006.

SOIFER, B. T. et al. The 4-8 micron spectrum of the infrared source W33A. **The Astrophysical Journal**, v. 232, p. L53-L57, 1979.

SOLOMON, P. M. et al. Detection of millimeter emission lines from interstellar methyl cyanide. **The Astrophysical Journal**, v. 168, p. L107-L110, 1971.

SOLOMON, P. M.; SETTI, G.; FAZIO, G. G. **Physics of molecular clouds from millimeter wave length observations**. New York: Springer, 1978.

SOUZA, S. P.; LUTZ, B. L. Detection of  $\text{C}_2$  in the interstellar spectrum of Cygnus OB2 number 12(VI Cygni number 12). **The Astrophysical Journal**, v. 216, p. L49-L51, 1977.

SPITZER, L. Theories of the hot interstellar gas. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 28, p. 71-102, 1990.

SU, T.; BOWERS, M. T. Theory of ion-molecule collisions. Comparison with experimental charge transfer reactions of rare gas ions to geometric isomers of difluorobenzene and dichloroethylene. **Journal of Chemical Physics**, v. 58, p. 3027-3037, 1973.

SU, T.; BOWERS, M. T. Parameterization of the average dipole orientation theory: temperature dependence. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics**, v. 17, p. 211-212, 1975.

SU, T.; SU, E. C. F.; BOWERS, M. T. Ion-polar molecule collisions. Conservation of angular momentum in the average dipole orientation theory. The AADO theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 69, p. 2243-2250, 1978.

SUZUKI, H. et al. Detection of the interstellar  $\text{C}_6\text{H}$  radical. **Publications of the Astronomical Society of Japan**, v. 38, p. 911-917, 1986.

SWINGS, P.; ROSENFELD, L. Considerations regarding interstellar molecules. **The Astrophysical Journal**, v. 86, p. 483-486, 1937.

TAFALLA, M. et al. On the internal structure of starless cores. I. physical conditions and the distribution of CO, CS,  $N_2H^+$ , and  $NH_3$  in L1498 and L1517B. **Astronomy and Astrophysics**, v. 416, p. 191-212, 2004.

TENENBAUM, E. D.; WOOLF, N. J.; ZIURYS, L. M. Identification of phosphorus monoxide ( $X\ 2Pi_r$ ) in VY Canis Majoris: detection of the first P-O bond in space. **The Astrophysical Journal**, v. 666, p. L29-L32, 2007.

TENENBAUM, E. D.; ZIURYS, L. M. Millimeter detection of AlO ( $X\ 2Sigma^+$ ): metal oxide chemistry in the envelope of VY Canis Majoris. **The Astrophysical Journal**, v. 693, p. L59-L63, 2009.

TERZIEVA, R.; HERBST, E. The possibility of nitrogen isotopic fractionation in interstellar clouds. **Monthly Notice of the Royal Astronomical Society**, v. 317, p. 563-568, 2000.

THADDEUS, P. et al. Interstellar hydrogen sulfide. **The Astrophysical Journal**, v. 176, p. L73-L76, 1972.

THADDEUS, P.; GUÉLIN, M.; LINKE, R. A. Three new "nonterrestrial" molecules. **The Astrophysical Journal**, v. 246 p. L41-L45, 1981.

THADDEUS, P.; CUMMINS, S. E.; LINKE, R. A. Identification of the SiCC radical toward IRC +10216 - the first molecular ring in an astronomical source. **The Astrophysical Journal**, v. 283, p. L45-L48, 1984.

THADDEUS, P. et al. Astronomical identification of the  $C_3H$  radical. **The Astrophysical Journal**, v. 294, p. L49-L53, 1985.

THADDEUS, P.; VRTILEK, J. M.; GOTTLIEB, C. A. Laboratory and astronomical identification of cyclopropenylidene,  $C_3H_2$ . **The Astrophysical Journal**, v. 299, p. L63-L66, 1985.

THADDEUS, P. et al. Laboratory and astronomical detection of the negative molecular ion  $C_3N^-$ . **The Astrophysical Journal**, v. 677, p. 1132-1139, 2008.

THEARD, L. P.; HAMILL, W. H. The energy dependence of cross sections of some ion-molecule reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 84, p. 1134-1139, 1962.

TROLAND, T. H.; CRUTCHER, R. M. Magnetic fields in dark cloud cores: Arecibo OH Zeeman observations. **The Astrophysical Journal**, v. 680, p. 457-465, 2008.

TRURAN, J. W. **CNO isotopes in astrophysics**. Dordrecht: Reidel, 1977.

TUCKER, K. D.; KUTNER, M. L.; THADDEUS, P. The ethynyl radical  $C_2H$  - a new interstellar molecule. **The Astrophysical Journal**, v. 193, p. L115-L119, 1974.

TURNER, B. E. Detection of interstellar cyanoacetylene. **The Astrophysical Journal**, v. 163, p. L35-L39, 1971.

TURNER, B. E. U93.174 - A new interstellar line with quadrupole hyperfine splitting. **The Astrophysical Journal**, v. 193, p. L83-L87, 1974.

TURNER, B. E. et al. Microwave detection of interstellar HDO. **The Astrophysical Journal**, v. 198, p. L125-L128, 1975a.

TURNER, B. E. et al. Microwave detection of interstellar cyanamide. **The Astrophysical Journal**, v. 201, p. L149-L152, 1975b.

TURNER, B. E. Microwave detection of interstellar ketene. **The Astrophysical Journal**, v. 213, p. L75-L79, 1977.

TURNER, B. E.; BALLY, J. Detection of interstellar PN - the first identified phosphorus compound in the interstellar medium. **The Astrophysical Journal**, v. 321, p. L75-L79, 1987.

TURNER, B. E. Detection of SiN in IRC +10216. **The Astrophysical Journal**, v. 388, p. L35-L38, 1992a.

TURNER, B. E., Detection of Interstellar  $\text{SO}^+$  - a diagnostic of dissociative shock chemistry. **The Astrophysical Journal**, v. 396, p. L107-L110, 1992b.

TURNER, B. E.; STEIMLE, T. C.; MEERTS, L. Detection of sodium cyanide (NaCN) in IRC 10216. **The Astrophysical Journal**, v. 426, p. L97-L100, 1994.

TURNER, B. E.; APPONI, A. J. Microwave detection of interstellar vinyl alcohol,  $\text{CH}_2\text{CHOH}$ . **The Astrophysical Journal**, v. 561, p. L207-L210, 2001.

ULICH, B. L.; HOLLIS, J. M.; SNYDER, L. E. Radio detection of nitroxyl (HNO): the first interstellar NO Bond. **The Astrophysical Journal**, v. 217, p. L105-L107, 1977.

UNGERECHTS, H.; WALMSLEY, C. M.; WINNEWISSER, G. Ammonia and cyanoacetylene observations of the high density core of L 183 /L 134 n/. **Astronomy and Astrophysics**, v. 88, p. 259-266, 1980.

VAN DISHOECK, E. F.; BLACK, J. H. The photodissociation and chemistry of interstellar CO. **The Astrophysical Journal**, v. 334, p. 771-802, 1988.

VAN DISHOECK, E. F. et al. Detection of the interstellar  $\text{NH}_2$  radical. **The Astrophysical Journal**, v. 416, p. L83-L86, 1993.

VAN LOON, J. T. et al. An empirical formula for the mass-loss rates of dust-enshrouded red supergiants and oxygen-rich asymptotic giant branch stars. **Astronomy and Astrophysics**, v. 438, p. 273-289, 2005.

VERWER, J. G. et al. A comparison of stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems. **Atmospheric Environment**, v. 30, p. 49-58, 1996.

VILAS BOAS, J. W. S.; MYERS, P. C.; FULLER, G. A. Dense cores in dark clouds. 9: observations of  $^{13}\text{CO}$  and  $\text{C}^{18}\text{O}$  in Vela, Chamaeleon, Musca, and the Coalsack. **The Astrophysical Journal**, v. 433, p. 96-116, 1994.



VISSER, R.; VAN DISHOECK, E. F.; BLACK, J. H. The photodissociation and chemistry of CO isotopologues: applications to interstellar clouds and circumstellar disks. **Astronomy and Astrophysics**, v. 503, p. 323-343, 2009.

VITI, S.; NATARAJAN, S.; WILLIAMS, D. A. Enhanced molecular abundances in low-mass star-forming cores. **Monthly Notice of the Royal Astronomical Society**, v. 336, p. 797-802, 2002.

WALMSLEY, C. M. et al. Detection of interstellar methyldiacetylene ( $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}$ ) in the dark dust cloud TMC 1. **Astronomy and Astrophysics**, v. 134, p. L11-L14, 1984.

WALMSLEY, C. M. et al. Detection of FeO toward Sagittarius B2. **The Astrophysical Journal**, v. 566, p. L109-L112, 2002.

WEINREB, S. et al. Radio observations of OH in the interstellar medium. **Nature**, v. 200, p. 829-831, 1963.

WIDICUS, W. S. L.; BLAKE, G. A. 1,3-Dihydroxyacetone in Sagittarius B2(N-LMH): the first interstellar ketose. **The Astrophysical Journal**, v. 624, p. L33-L36, 2005.

WILLACY, K.; RAWLINGS, J. M. C.; WILLIAMS, D. A. Molecular desorption from dust in star-forming regions. **Monthly Notice of the Royal Astronomical Society**, v. 269, p. 921-927, 1994.

WILLIAMS, J. P.; BLITZ, L.; MCKEE, C. F. **The structure and evolution of molecular clouds: from clumps to cores to the IMF**. Tucson: University of Arizona Press, 2000.

WILSON, R. W.; JEFFERTS, K. B.; PENZIAS, A. A. Carbon monoxide in the Orion Nebula. **The Astrophysical Journal**, v. 161, p. L43-L44, 1970.

WILSON, R. W. et al. Discovery of interstellar silicon monoxide. **The Astrophysical Journal**, v. 167, p. L97-L100, 1971.

WILLSON, L. A. Mass loss from cool stars: impact on the evolution of stars and stellar. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 38, p. 573-611, 2000.

WOODALL, J. et al. The UMIST database for astrochemistry 2006. **Astronomy and Astrophysics**, v. 466, p. 1197-1204, 2007.

WOODS, R. C. et al. The  $[\text{HCO}^+]/[\text{HOC}^+]$  abundance ratio in molecular clouds. **The Astrophysical Journal**, v. 270, p. 583-588, 1983.

WOODS, P. M. et al. Molecular abundances in carbon-rich circumstellar envelopes. **Astronomy and Astrophysics**, v. 402, p. 617-634, 2003.

WOOTTEN, A. et al. A search for interstellar  $\text{H}_3\text{O}^+$ . **Astronomy and Astrophysics**, v. 166, p. L15-L18, 1986.

WOUTERLOOT, J. G. A.; BRAND, J.; HENKEL, C. The interstellar  $C^{18}O/C^{17}O$  ratio in the solar neighbourhood: the  $\rho$  Ophiuchus cloud. **Astronomy and Astrophysics**, v. 430, p. 549-560, 2005.

YAMAMOTO, S. et al. Laboratory detection of a new carbon-chain molecule  $C_3S$  and its astronomical identification. **The Astrophysical Journal**, v. 317, p. L119-L121, 1987a.

YAMAMOTO, S. et al. Laboratory and astronomical detection of the cyclic  $C_3H$  radical. **The Astrophysical Journal**, v. 322, p. L55-L58, 1987b.

YAMAMURA, I.; KAWAGUCHI, K.; RIDGWAY, S. T. Identification of SH  $\Delta v=1$  ro-vibrational lines in R Andromedae. **The Astrophysical Journal**, v. 528, p. L33-L36, 2000.

YORKE, H. W.; BODENHEIMER, P.; LAUGHLIN, G. **Start forming galaxies and their interstellar media**. EIPC (Elba) Workshop, 1992.

ZIURYS, L. M.; TURNER, B. E.  $HCNH^+$ : a new interstellar molecular ion. **The Astrophysical Journal**, v. 302, p. L31-L36, 1986.

ZIURYS, L. M. et al. Detection of interstellar  $N_2O$ : a new molecule containing an N-O bond. **The Astrophysical Journal**, v. 436, p. L181-L184, 1994.

ZIURYS, L. M. et al. Detection of  $MgCN$  in IRC +10216: a new metal-bearing free radical. **The Astrophysical Journal**, v. 445, p. L47-L50, 1995.

ZIURYS, L. M. et al. More metal cyanide species: detection of  $AlNC$  ( $X^1\Sigma^+$ ) toward IRC +10216. **The Astrophysical Journal**, v. 564, p. L45-L48, 2002.

ZIURYS, L. M. The chemistry in circumstellar envelopes of evolved stars: following the origin of the elements to the origin of life. **Proceedings of the National Academy of Science**, v. 103, p.12274-12279, 2006.

ZUCKERMAN, B.; BALL, J. A.; GOTTLIEB, C. A. Microwave detection of interstellar formic acid. **The Astrophysical Journal**, v. 163, p. L41-L45, 1971.

ZUCKERMAN, B.; PALMER, P. On the Orion infrared nebula/molecular cloud. **Bulletin of the American Astronomical Society**, v. 6, p. 444-444, 1974.

ZUCKERMAN, B. et al. Detection of interstellar trans-ethyl alcohol. **The Astrophysical Journal**, v. 196, p. L99-L102, 1975.

## APÊNDICE A

### MOLÉCULAS INTERESTELARES E CIRCUNSTELARES

A seguinte tabela apresenta as moléculas observadas no meio interestelar desde a primeira que foi descoberta em 1937 até às mais atuais, descobertas neste ano de 2009. Na 2ª coluna da tabela estão as moléculas que foram observadas, que são seguidas pelas referências (4ª coluna) em que elas são citadas pela primeira vez e pelo ano (1ª coluna) e o local (3ª coluna) em que foram detectadas.

**Tabela A.1:** Lista de moléculas observadas no meio interestelar e circumstelar dispostas em ordem cronológica de suas descobertas.

Ano	Espécie	Local	Citação
1937	CH	ζ Ophiuchi, Cas A	SWINGS; ROSENFELD, 1937
1940	CN	ζ Ophiuchi, W51, nebulosa de Orion	McKELLAR, 1940
1941	CH <sup>+</sup>	ζ Ophiuchi	DOUGLAS; HERZBERG, 1941
1963	OH	Cas A	WEINREB et al., 1963
1968	NH <sub>3</sub>	centro galáctico	CHEUNG, 1968
1969	H <sub>2</sub> O	Sgr B2, W49, nebulosa de Orion	CHEUNG et al., 1969
1969	H <sub>2</sub> CO	Sgr A, NGC 6334, Cas A, W44, M17	SNYDER et al. 1969
1970	CO	Nebulosa de Orion, IRC+10216, ζOphiuchi	WILSON; JEFFERTS; PENZIAS, 1970
1970	H <sub>2</sub>	ζ Persei	CARRUTHERS, 1970
1970	HCO <sup>+</sup>	Orion, W51, L134, W3(OH), Sgr A(NH <sub>3</sub> A)	BUHL; SNYDER, 1970
1970	CH <sub>3</sub> OH	Sgr A, Sgr B2	BALL et al., 1970
1971	HC <sub>3</sub> N	Sgr B2	TURNER, 1971
1971	HCN	W3(OH), Orion A	SNYDER; BUHL, 1971

Tabela A.1: *continuação*

Ano	Espécie	Local	Citação
1971	HCOOH	Sgr B2	ZUCKERMAN; BALL; GOTTLIEB, 1971
1971	SiO	Sgr B2, Orion A	WILSON et al., 1971
1971	CS	DR21, W51, Orion A, NGC2264, IRC+10216	PENZIAS et al., 1971
1971	CH <sub>3</sub> CN	Sgr A, Sgr B	SOLOMON et al., 1971
1971	OCS	Sgr B2	JEFFERTS et al., 1971
1971	NH <sub>2</sub> CHO	Sgr B2	RUBIN et al., 1971
1972	H <sub>2</sub> S	NGC 2264, Sgr B2, W51, W3	THADDEUS et al., 1972
1972	HNCO	Sgr B2	SNYDER; BUHL, 1972
1973	CH <sub>3</sub> CHO	Sgr B2	GOTTLIEB, 1973
1973	CH <sub>3</sub> CCH	Sgr B2	BUHL; SNYDER, 1973
1973	CH <sub>2</sub> NH	Sgr B2	GODFREY et al., 1973
1973	H <sub>2</sub> CS	Sgr B2	SINCLAIR, 1973
1973	HNC	Sgr B2	SNYDER; BUHL, 1973
1973	SO	Orion	GOTTLIEB; BALL, 1973
1974	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	Nebulosa de Orion	SNYDER et al., 1974
1974	CH <sub>3</sub> NH	Sgr B2, Orion A	KAIFU et al., 1974
1974	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	NGC6334, DR21, IC2162	TURNER, 1974
1974	C <sub>2</sub> H	Orion	TUCKER; KUTNER; THADDEUS, 1974
1975	CH <sub>2</sub> CHCN	Sgr B2	GARDNER; WINNEWISSER, 1975
1975	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Sgr B2	ZUCKERMAN et al., 1975
1975	HCOOCH <sub>3</sub>	Sgr B2	BROWN et al., 1975
1975	SO <sub>2</sub>	Orion A	SNYDER et al., 1975
1975	HDO	Orion KL	TURNER et al., 1975a
1975	SiS	IRC +10216	MORRIS et al., 1975
1975	NS	Sgr B2	GOTTLIEB et al., 1975
1975	NH <sub>2</sub> CN	Sgr B2	TURNER et al., 1975b
1976	HC <sub>3</sub> N	Sgr B2	AVERY et al., 1976
1976	HCO	W3, NGC 2024, K3-50	SNYDER; HOLLIS; ULICH, 1976
1977	C <sub>3</sub> N	IRC+10216, TMC-1 e 2	GUÉLIN; THADDEUS, 1977
1977	H <sub>2</sub> CCO	Sgr B2	TURNER, 1977
1977	C <sub>2</sub>	Cygnus OB2 No. 12	SOUZA; LUTZ, 1977
1977	HNO	Sgr B2, NGC 2024	ULICH; HOLLIS; SNYDER, 1977
1977	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	OMC-1	JOHNSON et al., 1977
1978	HC <sub>7</sub> N	Heiles 2, TMC2,	KROTO et al., 1978
1978	HC <sub>9</sub> N	Heile's Cloud 2	BROTEN et al., 1978
1978	C <sub>4</sub> H	IRC +10216(OH)	GUÉLIN; GREEN; THADDEUS, 1978
1978	NO	Sgr B2(OH)	LISZT; TURNER, 1978
1979	OCN <sup>-</sup>	W33A	SOIFER et al., 1979
1979	CH <sub>3</sub> SH	Sgr B2	LINKE; FRERKING; THADDEUS, 1979
1979	HNCS	Sgr B2	FRERKING; LINKE; THADDEUS, 1979
1981	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	IRC +10216	BETZ, 1981
1981	HCS <sup>+</sup>	Sgr B2, Orion A	THADDEUS; GUÉLIN; LINKE, 1981
1981	HOCO <sup>+</sup>	Sgr B2, Orion A	THADDEUS; GUÉLIN; LINKE, 1981
1983	HOC <sup>+</sup>	Sgr B2	WOODS et al., 1983
1984	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	TMC-1	BROTEN et al., 1984

Tabela A.1: *continuação*

Ano	Espécie	Local	Citação
1984	SiH <sub>4</sub>	IRC +10216	GOLDHABER; BETZ, 1984
1984	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H	TMC-1	WALMSLEY et al., 1984
1984	c-SiC <sub>2</sub>	IRC +10216	THADDEUS; CUMMINS; LINKE, 1984
1985	C <sub>3</sub> H	TMC-1, IRC +10216	THADDEUS et al., 1985
1985	HCl	OMC-1, ζ Ophiuchi	BLAKE; KEENE; PHILLIPS, 1985
1985	C <sub>3</sub> O	TMC-1	BROWN et al., 1985
1985	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	Sgr B2	THADDEUS; VRTILEK; GOTTLIEB, 1985
1986	C <sub>6</sub> H	TMC-1, IRC +10216	SUZUKI et al., 1986
1986	HCNH <sup>+</sup>	Sgr B2	ZIURYS; TURNER, 1986
1986	MgNC	IRC +10216	GUÉLIN et al., 1986
1986	C <sub>5</sub> H	IRC +10216	CERNICHARO et al., 1986
1986	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	SgrB2, Orion KL, OMC1	WOOTEN et al., 1986
1987	C <sub>2</sub> S	TMC-1, IRC +10216	SAITO et al., 1987
1987	C <sub>3</sub> S	TMC-1, IRC +10216	YAMAMOTO et al., 1987a
1987	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	Sgr B2	COMBES et al., 1987
1987	NaCl	IRC +10216	CERNICHARO; GUÉLIN, 1987
1987	AlCl	IRC +10216	CERNICHARO; GUÉLIN, 1987
1987	KCl	IRC +10216	CERNICHARO; GUÉLIN, 1987
1987	AlF	IRC +10216	CERNICHARO; GUÉLIN, 1987
1987	PN	Orion KL, W51, Sgr B2	TURNER; BALLY, 1987
1987	c-C <sub>3</sub> H	TMC-1	YAMAMOTO et al., 1987b
1988	C <sub>3</sub>	IRC +10216	HINKLE; KEADY; BERNATH, 1988
1988	CH <sub>3</sub> NC	Sgr B2	CERNICHARO et al., 1988
1988	CH <sub>2</sub> CN	TMC-1, Sgr B2	IRVINE et al., 1988a
1988	HC <sub>2</sub> CHO	TMC-1	IRVINE et al., 1988b
1989	C <sub>5</sub>	IRC +10216	BERNATH; HINKLE; KEADY, 1989
1989	SiC	IRC +10216	CERNICHARO et al., 1989
1989	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	GL 2591, W3, IRS 5	LACY et al., 1989
1989	SiC <sub>4</sub>	IRC +10216	OHISHI et al., 1989
1989	CO <sub>2</sub>	AFGL 961, 989, 890	D'HENDECOURT; JOURDAIN DE MUIZON, 1989
1989	CH <sub>2</sub>	Orion-KL, W51 M	HOLLIS; JEWELL; LOVAS, 1989
1990	CP	IRC +10216	GUÉLIN et al., 1990
1991	H <sub>2</sub> CCC	TMC-1	CERNICHARO et al., 1991a
1991	H <sub>2</sub> CCCC	IRC +10216	CERNICHARO et al., 1991b
1991	HC <sub>2</sub> N	IRC +10216	GUÉLIN; CERNICHARO, 1991
1991	NH	ζ Persei, HD 27778	MEYER; ROTH, 1991
1991	CH <sub>4</sub>	NGC 7538, IRS	LACY et al., 1991
1991	C <sub>2</sub> O	TMC-1	OHISHI et al., 1991
1992	HCCNC	TMC-1	KAWAGUCHI et al., 1992a
1992	SiN	IRC +10216	TURNER, 1992a
1992	HNCCC	TMC-1	KAWAGUCHI et al., 1992b
1992	SO <sup>+</sup>	IC 443G	TURNER, 1992b
1993	NH <sub>2</sub>	Sgr B2(N), Sgr B2(M)	VAN DISHOECK et al., 1993
1993	CO <sup>+</sup>	M17SW	LATTER; WALKER; MALONEY, 1993
1994	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	TMC-1	KAWAGUCHI et al., 1994
1994	H <sub>2</sub> CN	TMC-1, Sgr B2	OHISHI; McGONAGLE, 1994

Tabela A.1: *continuação*

Ano	Espécie	Local	Citação
1994	NaCN	IRC +10216	TURNER; STEIMLE; MEERTS, 1994
1994	N <sub>2</sub> O	Sgr B2	ZIURYS et al., 1994
1995	MgCN	IRC +10216	ZIURYS et al., 1995
1996	C <sub>8</sub> H	IRC +10216	CERNICHARO; GUÉLIN, 1996
1996	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	GL2136, W33A	GEBALLE; OKA, 1996
1996	H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup>	Sgr B2, Orion KL	OHISHI et al., 1996
1997	C <sub>7</sub> H	IRC +10216	GUÉLIN et al., 1997
1997	CH <sub>3</sub> COOH	Sgr B2, Orion KL, W51	MEHRINGER et al., 1997
1997	H <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	TMC-1	LANGER et al., 1997
1997	HC <sub>11</sub> N	TMC-1	BELL et al., 1997
1997	HF	Sgr B2	NEUFELD et al., 1997
1997	c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Sgr B2N	DICKENS et al., 1997
1998	LiH	B0218+357	COMBES; WIKLIND, 1998
1998	C <sub>5</sub> N	TMC-1	GUÉLIN; NEININGER; CERNICHARO, 1998
1999	SiC <sub>3</sub>	IRC +10216	APPONI et al, 1999
2000	SH	R Andromedae	YAMAMURA; KAWAGUCHI; RIDGWAY, 2000
2000	CH <sub>3</sub>	Sgr A	FEUCHTGRUBER et al, 2000
2000	CH <sub>2</sub> OHCHO	Sgr B2(N)	HOLLIS; LOVAS; JEWELL, 2000
2000	SiCN	IRC +10216, CW Leo	GUÉLIN et al, 2000
2001	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	CRL 618	CERNICHARO et al, 2001
2001	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	CRL 618	CERNICHARO et al, 2001
2001	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CRL 618	CERNICHARO et al, 2001
2001	CH <sub>2</sub> CHOH	Sgr B2(N)	TURNER; APPONI, 2001
2002	AINC	IRC +10216	ZIURYS et al, 2002
2002	FeO	Sgr B2(N)	WALMSLEY et al, 2002
2002	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Sgr B2(N-LMH)	HOLLIS et al, 2002
2003	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO	Sgr B2(N-LMH), Orion KL, W51	KUAN et al, 2003
2004	N	HD 124314	KNAUTH et al, 2004
2004	CH <sub>2</sub> CHCHO	Sgr B2(N)	HOLLIS et al, 2004
2004	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	Sgr B2(N)	HOLLIS et al, 2004
2004	SiNC	IRC +10216	GUÉLIN et al, 2004
2004	HC <sub>4</sub> N	IRC +10216	CERNICHARO; GUÉLIN; PARDO, 2004
2005	CO(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	Sgr B2(N-LMH)	WIDICUS; BLAKE, 2005
2006	CH <sub>2</sub> CCHCN	TMC-1	LOVAS et al, 2006a
2006	c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O	Sgr B2(N-LMH)	HOLLIS et al, 2006a
2006	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	Sgr B2(N)	HOLLIS et al, 2006b
2006	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H	TMC-1	REMIJAN et al, 2006
2006	CH <sub>2</sub> CNH	Sgr B2(N)	LOVAS et al, 2006b
2006	CF <sup>+</sup>	Orion Bar region	NEUFELD et al., 2006
2006	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N	TMC-1	SNYDER et al., 2006
2006	C <sub>6</sub> H <sup>-</sup>	IRC+10216, TMC-1	McCARTHY et al., 2006
2007	O <sub>2</sub>	ρ Ophiuchi	LARSSON et al., 2007
2007	C <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	IRC +10216	CERNICHARO et al., 2007
2007	HCP	IRC +10216	AGÚNDEZ; CERNICHARO; GUÉLIN, 2007

**Tabela A.1:** *continuação*

<b>Ano</b>	<b>Espécie</b>	<b>Local</b>	<b>Citação</b>
2007	C <sub>8</sub> H <sup>-</sup>	TMC-1, IRC +10216	BRÜNKEN et al., 2007
2007	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	TMC-1	MARCELINO et al., 2007
2007	PO	VY Canis Majoris	TENENBAUM; WOOLF; ZIURYS, 2007
2008	CNCHO	Sgr B2(N)	REMIJAN et al., 2008
2008	CCP	IRC +10216	HALFEN; CLOUTHIER; ZIURYS, 2008
2008	C <sub>3</sub> N <sup>-</sup>	IRC +10216	THADDEUS et al., 2008
2008	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	Sgr B2(N)	BELLOCHE et al., 2008
2008	PH <sub>3</sub>	IRC +10216	AGÚNDEZ et al., 2008
2008	C <sub>5</sub> N <sup>-</sup>	IRC +10216	CERNICHARO et al., 2008
2009	HCNO	B1, L1544, L193, L1527	MARCELINO et al., 2009
2009	AIO	VY Canis Major	TENENBAUM; ZIURYS, 2009
2009	HOCN	Sgr B2	BRÜNKEN et al., 2009
2009	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCHO	Sgr B2(N)	BELLOCHE et al., 2009
2009	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN	Sgr B2(N)	BELLOCHE et al., 2009
2009	HSCN	Sgr B2(N)	HALFEN et al., 2009

## APÊNDICE B

### TEORIAS DE LANGEVIN E ADO

As reações do tipo íon-molécula neutra são, em geral, exotérmicas e livres de barreiras de ativação, podendo ser representadas pela seguinte reação genérica



onde também podem ser admitidas outras formas possíveis de combinação dos produtos desta reação.

Os experimentos realizados em laboratório indicam que para as temperaturas fora da faixa de 300 a 1.000 K, seus coeficientes de taxa  $k$  se tornam independentes da temperatura e apresentam valores da ordem de  $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Essas informações, juntamente com o fato de que a velocidade dos elétrons na eletrosfera de uma molécula é muito maior que a velocidade do seu núcleo, nos permite estimar teoricamente os coeficientes de taxa para essas reações através de equações clássicas de movimento, como a aproximação de Born-Oppenheimer.

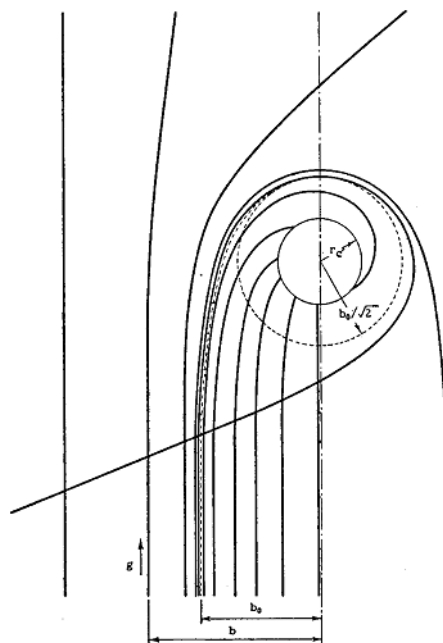
Nas reações íon-neutro o reagente iônico induz um dipolo na molécula neutra e nessa interação, a energia potencial entre o par é dada por (SU; BOWERS, 1973)

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \left( \frac{\alpha q^2}{r^4} \right), \quad (\text{B.2})$$



onde  $q$  é a carga do íon,  $\alpha$  é a polarizabilidade da molécula neutra e  $r$  é o eixo de separação do íon com a molécula.

Se, durante a trajetória, o encontro ocorrer abaixo de uma distância crítica  $b_0$  (também denominado de parâmetro de impacto), a espécie iônica espirala, colide com a espécie neutra e a reação ocorre (vide Figura B.1). Se o encontro ocorrer a uma distância acima de  $b_0$ , o caminho é defletido e a reação não ocorre.



**Figura B.1:** Ilustração da colisão de um íon com uma molécula neutra.  
Fonte: GIOUMOUSIS; STEVENSON, 1958.

O valor de  $b_0$  segundo Gioumouis e Stevenson (1958) é

$$b_0 = \left( \frac{4e^2\alpha}{\mu v^2} \right)^{1/4}, \quad (\text{B.3})$$

onde  $e$  é a carga elementar,  $\mu$  é a massa reduzida dos reagentes e  $v$  é a velocidade da colisão. Para este tipo de reação, o coeficiente de taxa é expresso por (NAKAI et al., 2000; SU; BOWERS, 1973)

$$k = \pi b_0^2 v. \quad (\text{B.4})$$

Substituindo (B.3) em (B.4), temos então que

$$k = 2\pi e \left( \frac{\alpha}{\mu} \right)^{1/2}, \quad (\text{B.5})$$

independendo, assim, da temperatura e da velocidade de choque da reação. Infelizmente o valor dos coeficientes obtidos a partir dessa equação depende apenas dos reagentes envolvidos e, portanto, não são distinguidos os diversos produtos que esses mesmos reagentes podem formar. É evidente que esse tipo de problema somente pode ser resolvido através de métodos quânticos.

A equação (B.5) também pode ser conhecida como método ou teoria de Langevin, pois foi este autor quem deu início às discussões de colisões de íons com moléculas neutras (LANGEVIN, 1905). Este método funciona muito bem para reações de um íon com uma molécula neutra apolar, tal como na reação

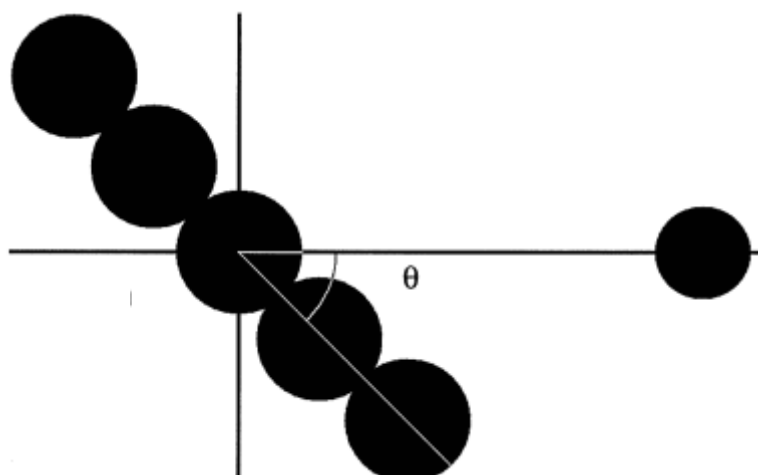


onde o coeficiente de taxa obtido por (B.5) é de  $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , que é idêntico ao valor medido experimentalmente.

Infelizmente a equação (B.5) não funciona bem para reações envolvendo moléculas neutras polares. Para este último caso, Theard e Hamill (1962) e Moran e Hamill (1963) introduziram uma energia potencial de dipolo dada por

$$V_D = \left( -\frac{q\mu_D}{r^2} \right) \cos\theta, \quad (\text{B.7})$$

onde  $\mu_D$  é o momento de dipolo da molécula polar e  $\theta$  é o ângulo que o eixo da molécula polar faz em relação ao eixo da colisão (vide Figura B.2).



**Figura B.2:** O ângulo  $\theta$  formado durante a colisão de um íon com uma molécula polar.  
Fonte: EICHELBERGER; SNOW; BIERBAUM, 2003.

Estes mesmos autores simplificaram o problema admitindo que a colisão do íon com a molécula ocorre com  $\theta = 0^\circ$  (chamado de caso “lock in”). Desta forma, este resultado entra como termo adicional na equação (B.5) e resulta em um coeficiente de taxa, chamado agora de  $K_{ADO}$  (*Average Dipole Orientation*) (SU; BOWERS, 1973), expresso por

$$k_{ADO} = \frac{2\pi e}{\mu^{1/2}} \left[ \alpha^{1/2} + \mu_D \left( \frac{2}{\pi kT} \right)^{1/2} \right], \quad (\text{B.8})$$

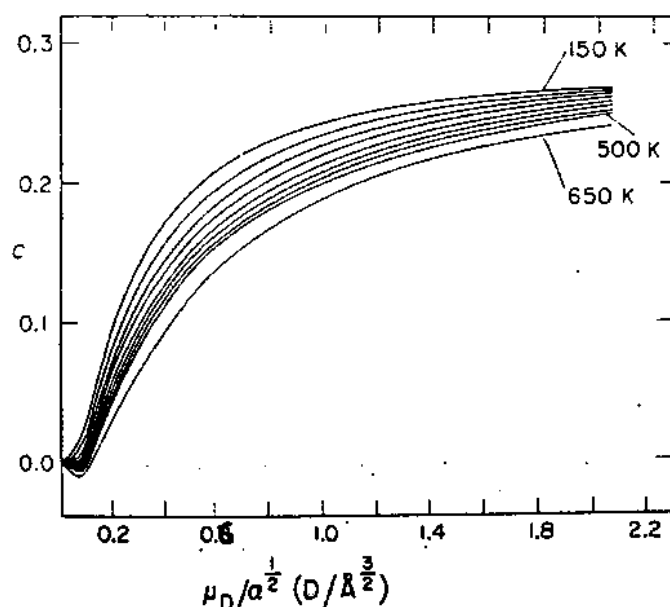
onde  $T$  é a temperatura em que ocorre a reação.

Esta teoria usa métodos estatísticos para calcular a orientação média da molécula polar no campo gerado pelo íon (SU; SU; BOWERS, 1978). Contudo, os valores experimentais de coeficientes de taxa para reações íon-dipolo são sempre menores que os valores gerados pela equação (B.8). Gupta et al. (1967) sugerem que tal fato é observado porque o caso “lock in” não ocorre necessariamente.

A fim de contornar o efeito “lock in”, um parâmetro  $c$  foi introduzido na equação (B.8), tornando-se então

$$k_{ADO} = \frac{2\pi e}{\mu^{1/2}} \left[ \alpha^{1/2} + c\mu_D \left( \frac{2}{\pi kT} \right)^{1/2} \right], \quad (\text{B.9})$$

onde  $c$  pode admitir valores entre 0 e 1. Para uma determinada temperatura, a teoria mostra que  $c$  é uma função de  $\mu_D/\alpha^{1/2}$  (DULEY; WILLIAMS, 1984). A Figura B.3 mostra as curvas de  $c$  contra  $\mu_D/\alpha^{1/2}$  para vários valores de temperatura.



**Figura B.3:** Gráficos da constante  $c$  contra  $\mu_D/\alpha^{1/2}$  para temperaturas entre 150 e 650 K, espaçadas em intervalos de 50 K.

Fonte: SU; BOWERS, 1975.

A equação (B.9) fornece coeficientes de taxa com valores muito próximos dos obtidos experimentalmente (SU; SU; BOWERS, 1978) e inclui a dependência com a temperatura.

Ainda a equação (B.9) deveria ter um termo adicional que leva em consideração os efeitos da conservação do momento angular do par íon-molécula (SU; SU; BOWERS, 1978), bem como os efeitos da mobilidade da carga que os ânions têm em excesso, quando um sistema formado por um ânion e uma molécula neutra for considerado (EICHELBERGER; SNOW; BIERBAUM, 2003).

Mesmo existindo tais modificações, a equação (B.9) foi adotada neste trabalho para cálculos de coeficientes de taxa. Esse fato pode ser justificado, pois a equação (B.9) ainda é utilizada em publicações recentes (e.g. BELIKOV; SMITH, 2004; MARÇALO; PIRES DE MATOS, 2002; NAKAI et al., 2000; OPERTI et al., 1996; PRAGER; RIEDEL; WARNATZ, 2007).

## APÊNDICE C

### MÉTODO NUMÉRICO

O sistema de equações diferenciais, formado pelo conjunto de equações que representa a formação e destruição de todas as espécies, necessita de um método numérico para integrá-lo e fornecer, no caso, as abundâncias das espécies envolvidas.

As equações diferenciais mencionadas são classificadas como *stiff*, porque cada equação converge em tempos diferentes, devido às diferentes constantes de tempo que a solução de cada equação apresenta. Este fato faz com que seja necessário utilizar um método numérico específico para a resolução do problema, dispensando, por exemplo, o método de Newton-Raphson, porque a integração diverge.

Como ilustração, suponha o seguinte sistema de equações diferenciais e suas respectivas condições iniciais no tempo = 0:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{dy}{dt} = 998 y + 1998 z & y(0) = 1 \\ \frac{dz}{dt} = -999 y - 1999 z & z(0) = 0. \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(C.1)} \\ \text{(C.2)} \end{array}$$

Tal sistema pode ser resolvido analiticamente e as soluções para as equações (C.1) e (C.2) são, respectivamente (GEAR, 1971)

$$\begin{cases} \mathbf{y} = 2\mathbf{e}^{-t} - \mathbf{e}^{-1000t} \\ \mathbf{z} = -\mathbf{e}^{-t} + \mathbf{e}^{-1000t} \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{(C.3)} \\ \text{(C.4)} \end{matrix}$$

Pode-se notar que, em ambas as soluções, há um termo  $e^{-t}$  e um termo  $e^{-1000t}$ , que decaem por um fator  $e^{-1}$ , respectivamente, em tempos de 1 e  $1/1000$ . Estes dois valores, 1 e  $1/1000$ , são as constantes de tempo que irão controlar as velocidades de convergência de cada uma das exponenciais. Devido a isso, pode-se dizer que estas equações são *stiff* e o método numérico utilizado para resolver tal problema deve levar em conta as diferentes ordens de grandeza que aparecem nas constantes de tempo.

O método numérico deve ser multi-passos, onde a solução desejada deve ser encontrada em passos de integração discretos e onde se podem utilizar os valores de variáveis encontrados em passos anteriores.

No caso de problemas *stiff*, onde mudanças bruscas das variáveis podem ocorrer, o método deve gerar infinitas regiões de estabilidade através da não-restrição no tamanho do passo de integração (NEJAD, 2005). Os pacotes de resolução de equações *stiff* utilizam uma forma modificada do método de Newton, onde a matriz Jacobiana é usada de forma que o trabalho computacional seja reduzido.

O primeiro método de resolução de problemas *stiff* foi desenvolvido por Gear em 1968, que foi publicado em seu livro de problemas de valores iniciais (GEAR, 1971). Com base no método desenvolvido por Gear, Hindmarsh elaborou a primeira subrotina de resolução de equações *stiff* (HINDMARSH, 1974).

Daí em diante, muitos outros pacotes foram surgindo, cujas variações se encontram na estrutura da resolução das matrizes Jacobianas. Alguns desses pacotes são: o LSODE (HINDMARSH, 1983), o VODE (BROWN; HINDMARSH, 1989) e o VODPK (BYRNE, 1992).

O LSODE superou o pacote GEAR em relação aos controladores de erro. GEAR possui apenas um controlador de erro relativo, chamado de *EPS*, enquanto o LSODE possui um controlador de erro absoluto e um controlador de erro relativo, nomeados, respectivamente, de *ATOL* e *RTOL*. A correta escolha nos valores de *ATOL* e *RTOL* influenciam no tamanho do passo de integração utilizado pelo programa. Outras variações do LSODE podem ser encontradas hoje, como o LSODES, o DLSODES e o DLSODE.

No pacote VODE o tamanho do passo de integração é completamente variável. É usado um coeficiente fixo, que depende apenas da ordem do método, e um coeficiente

variável, que é calculado em cada passo de integração. A interface do VODE é consideravelmente idêntica ao LSODE, portanto, a transferência de um para o outro requer apenas um mínimo de edição. VODE possui outras versões, tais como o VODES, PVODE e o CVODE, que têm sido usados por grupos que trabalham com cinética química na atmosfera (SANDU et al., 1996; VERWER et al., 1996).

O pacote VODPK é uma combinação do VODE com o método de Krylov, baseado em uma seqüência de vetores ortogonais e multiplicações de vetores matriciais. Em outras palavras, a matriz Jacobiana é transformada de uma forma equivalente que pode ser resolvida mais facilmente. Este pacote tem uma aplicação prática em dinâmica de fluídos (SAAD, 2003).

Nejad desenvolveu um trabalho muito importante (NEJAD, 2005), cujo tema era comparar entre si a eficiência dos pacotes. Dentre as várias simulações desenvolvidas, Nejad conclui que o pacote GEAR é sem dúvida o mais lento e o mais ineficiente, por apresentar um único parâmetro de controle de erros. Isso leva o GEAR a gerar muitos resultados negativos. Os pacotes LSODE e VODE, juntamente com os pacotes derivados destes, são melhores que o GEAR por apresentarem dois tipos de parâmetros de tolerância, um relativo e outro absoluto, fazendo com que produzam soluções com muito mais acurácia. Estes são, segundo Nejad, os melhores pacotes para serem utilizados em simulações de problemas de cinética química, mas ela alerta que ainda há muito trabalho para ser feito, a fim de descobrir e avaliar as capacidades de outros pacotes de resolução de equações *stiff* disponíveis no mercado.

Quando começou a ser desenvolvida a presente proposta de pesquisa, foi utilizado o pacote GEAR como integrador do sistema de equações químicas das primeiras simulações feitas. Assim como foi apontado por Nejad (2005), também foi verificado que as soluções obtidas apresentavam muitos valores negativos e seguidos de muitos picos. É de se esperar que os resultados obtidos em função do tempo sejam bem suaves, porque não foi considerado nenhum fator físico que pudesse levar a dinâmica química a ter um comportamento abrupto, tal como ocorre em um choque mecânico, por exemplo.

Passou-se a ser utilizado então o pacote DLSODE, que cobriu todos os problemas encontrados pelo GEAR. Além disso, uma outra vantagem observada é que o DLSODE executa uma simulação em questão de segundos, enquanto que a mesma simulação demorava cerca de 20 a 30 minutos no pacote GEAR.