

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Observatório do Valongo

**Estudo experimental e observacional de moléculas
prebióticas em ambientes circunstelares**

Edgar Mendoza

2014



Estudo experimental e observacional de moléculas prebióticas em
ambientes circunstelares

Edgar Mendoza

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação
do Observatório do Valongo, da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários
à obtenção do título de Doutor em Astronomia.

Orientador: Dra. Heloisa Maria Boechat-Roberty

Rio de Janeiro
Novembro de 2014

CIP - Catalogação na Publicação

MM539e Mendoza, Edgar
 Estudo experimental e observacional de
 moléculas prebióticas em discos circunstelares /
 Edgar Mendoza. -- Rio de Janeiro, 2014.
 171 f.

 Orientadora: Heloisa M. Boechat-Roberty.
 Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
 de Janeiro, Observatório do Valongo, Programa de
 Pós-Graduação em Astronomia, 2014.

 1. Astroquímica. 2. Regiões circunstelares. 3.
 Formação e destruição de moléculas. 4. Métodos
 experimentais. 5. Métodos observacionais:
 abundâncias moleculares. I. M. Boechat-Roberty,
 Heloisa , orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

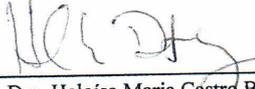
**Estudo experimental e observacional de moléculas prebióticas em
ambientes circunstelares**

Edgar Fabián Mendoza Rodríguez

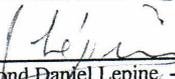
Dra. Heloísa Maria Castro Boechat (**Orientadora**)

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Astronomia, Observatório do Valongo, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências - Astronomia.

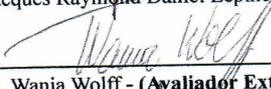
Aprovada por:



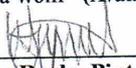
Presidente, Prof. Dra. Heloísa Maria Castro Boechat (Orientador) – OV/UFRJ



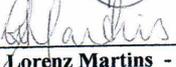
Prof. Dr. Jacques Raymond-Daniel Lepine - (Avaliador Externo) –IAG/USP



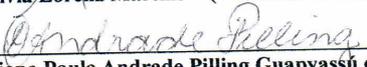
Prof. Dra. Wania Wolff - (Avaliador Externo) - IF/UFRJ



Dr. Hélio Jaques Rocha Pinto (Avaliador Interno) -OV/UFRJ



Dra. Sílvia Lorenz Martins - (Avaliador Interno) – OV/UFRJ



Dra. Diana Paula Andrade Pilling Guapyassú de Oliveira - (Avaliador externo) - UNIVAP

Rio de Janeiro

Novembro de 2014

Resumo

Nas regiões frias de discos protoplanetários moléculas condensam sobre a superfície de grãos de poeira formando mantos de gelo. A interação da radiação, proveniente da protoestrela, com os mantos estimula processos físico-químicos que contribuem para o enriquecimento químico de regiões de formação de planetas.

Estudamos experimentalmente os processos de fotoionização, fotodissociação e fotodessorção induzidos por raios X em gelos ($T \sim 130$ K) das moléculas pirimidina ($C_4H_4N_2$) e formiato de metila ($HCOOCH_3$). As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron empregando a técnica espectrometria de massas por tempo de voo. Os resultados foram aplicados em um modelo de disco protoplanetário. No caso da pirimidina, assumindo dois perfis de densidade de H_2 , 1×10^6 e 1×10^7 cm^{-3} , determinamos que a taxa de produção de íons como o HC_3NH^+ seria da ordem de 10^{-15} a 10^{-8} íons $cm^{-3} s^{-1}$. Integrando esses valores em um período de 1×10^6 anos, foi determinado que a densidade colunar de HC_3NH^+ , em função da distância à protoestrela central, está compreendida entre 3×10^9 e 1×10^{13} cm^{-2} .

No caso do formiato de metila, foi desenvolvido um modelo sobre a distribuição de íons oxigenados em um disco com extensões em raio e altura de 100 e 70 UA, respectivamente. Para íons como o HCO^+ , determinamos que a densidade colunar ao longo do disco estaria compreendida entre 1×10^7 e 1×10^9 cm^{-2} . Os resultados experimentais mostram que íons moleculares, dessorvidos de mantos de gelo, cumprem um papel importante no enriquecimento molecular de discos protoplanetários.

Através de um levantamento na faixa espectral do milimétrico, por meio da antena IRAM 30m, foram identificadas moléculas com ligações peptídicas, tais como formamida (NH_2CHO), ácido isociânico ($HNCO$) e ácido fulmínico ($HCNO$), nas regiões de choque L1157-B1 e L1157-B2 (~ 250 pc). Foram derivadas abundâncias de $(0.4 - 1.1) \times 10^{-8}$ e $(3.3 - 8.8) \times 10^{-8}$ para a formamida e ácido isociânico, respectivamente. Comparações com estudos prévios indicam que as abundâncias de NH_2CHO e $HNCO$ são maiores do que nas fontes galácticas quimicamente mais ricas. Observamos que há uma correlação estreita entre as abundâncias de NH_2CHO e $HNCO$ em várias fontes, isso seria um indício de que essas moléculas têm um vínculo espacial e temporal.

Analizamos emissões das moléculas HC_3N e HC_5N nas regiões L1157-B1, L1157-B2 e na direção do sistema protoestelar Cepheus E (~ 730 pc). Para a molécula HC_3N , obtivemos abundâncias de 3×10^{-8} , 1×10^{-9} e 6×10^{-9} para L1157-B1, L1157-B2 e Cepheus E, respectivamente. Para HC_5N , as abundâncias determinadas foram de 4×10^{-9} , 2×10^{-8} e 1×10^{-9} para L1157-B1, L1157-B2 e Cepheus E, respectivamente. Nossos resultados mostram que as razões $N(HC_3N)/N(HC_5N)$, compreendidas entre 4 e 8, estão de acordo com os valores reportados na literatura.

Abstract

In the cold regions of protoplanetary discs, molecules condensate on the surface of dust grains, forming icy mantles. The interaction of the radiation, emitted by the protostar, with mantles, stimulates photoprocesses that chemically enrich the planet-forming region.

We have studied the photoionization, photodissociation and photodesorption processes, stimulated by soft X-rays, of pyrimidine ($C_4H_4N_2$) and methyl formate ($HCOOCH_3$) molecules frozen at temperatures around 130 K. The experiments were performed at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory using the time-of-flight mass spectrometry technique. The experimental results were extrapolated to protoplanetary disc conditions. In the case of pyrimidine, assuming two density profiles of molecular hydrogen, 1×10^6 and $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, we determined HC_3NH^+ ion-production rates of the order of 10^{-15} up to $10^{-8} \text{ ions cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Integrating over $1 \times 10^6 \text{ yr}$, HC_3NH^+ column density values, ranging from 3×10^9 to $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, were obtained as a function of the distance from central star.

In the case of methyl formate, we have modelled the distribution of oxygenated ions for a disc with radii and height of 100 and 70 AU, respectively. For ions as HCO^+ , we determined values of column density between 1×10^7 and $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ across the disc. The experimental results show that molecular ions, desorbed from icy mantles, play a crucial role in the molecular enrichment of protoplanetary discs.

Through an observational survey at millimetric wavelengths, with the IRAM 30m telescope, it have identified molecules with peptide bonds, such as formamide (NH_2CHO), isocyanic acid ($HNCO$) and fulminic acid ($HCNO$) in the protostellar shock regions L1157-B1 and L1157-B2 ($\sim 250 \text{ pc}$). Abundances of $(0.4-1.1) \times 10^{-8}$ and $(3.3-8.8) \times 10^{-8}$ are derived for formamide and isocyanic acid, respectively. Comparison with previous studies on $HNCO$ and NH_2CHO shows that both molecules are more abundant than in the richest Galactic sources known so far. A tight linear correlation between $HNCO$ and NH_2CHO is observed, which suggests that both species have a temporal-space link.

We have analyzed molecular emissions of HC_3N and HC_5N in the protostellar shocks L1157-B1, L1157-B2 and towards the protostar Cepheus-E ($\sim 730 \text{ pc}$). For HC_3N , we determined abundances of 3×10^{-8} , 1×10^{-9} and 6×10^{-9} for L1157-B1, L1157-B2 and Cepheus-E, respectively. For HC_5N , the determined values were 4×10^{-9} , 2×10^{-8} and 1×10^{-9} for L1157-B1, L1157-B2 and Cepheus-E, respectively. Our results show that the $N(HC_3N)/N(HC_5N)$ ratio, which ranging from 4 up to 8, are in agreement with the values reported in the literature.

con el corazón, a mis padres

Agradecimentos

Meus agradecimentos para a Dra. Heloisa Maria Boechat-Roberty, vindo da Química, tive a fortuna de trabalhar com você. Com grandes qualidades humanas, você me abriu a porta da *Astroquímica*. Este é o momento cúspide para agradecer a sua orientação.

Minha imensa gratidão aos colaboradores Dr. Bertrand Lefloch, Dra. Wania Wolff e Dra. Maria Luiza Rocco. As conversas e opiniões de vocês enriqueceram este trabalho. Não seria o mesmo sem elas.

Eu gosto muito do Observatório do Valongo, agradeço muitíssimo a todas as pessoas que o integram. Também tive a sorte de pesquisar e fazer disciplinas nesse lugar. Menção especial aos professores e as pessoas por trás do `pg@astro.ufrj.br`.

Agradecimentos para meus colegas e amig@s, especialmente, @s colegas de sala. Foi agradável trabalhar com vocês! Há três deles que lembro muito: Carlos Molina, Iker e João Amarante. Agradeço também a minha Maressita, seu carinho e compreensão acalmaram o caos desses últimos meses.

A respeito das instituições, agradeço profundamente a equipe do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Este trabalho não teria acontecido sem o suporte econômico das agências FAPERJ, CAPES, CNPq, INEspaço e *COSPAR Fellowship Program*.

Agradeço e exalto a vida, mesmo quando não seja o melhor para alguém.

A sorte é uma coisa que vem de muitas formas e quem é que a pode reconhecer?
O velho e o mar.

Sumário

Lista de figuras	iv
Lista de tabelas	ix
Apresentação	xi
1 Introdução	1
1.1 A química do meio interestelar	1
1.1.1 Química na fase gasosa	1
1.1.2 Química na fase condensada	4
1.2 Sistemas protoestelares: discos e jatos	12
1.2.1 O objeto central: estrelas T Tauri	12
1.2.2 Discos protoplanetários	13
1.2.3 Propriedades dos discos protoplanetários	14
1.2.4 A massa do disco	17
1.2.5 A estrutura do disco	17
1.2.6 O impacto da radiação nos discos	19
1.2.7 A química no disco	20
1.3 Jatos protoestelares	25
1.3.1 O disco e os jatos	25
1.3.2 Evolução dos jatos	27
1.3.3 Jatos bipolares em L1157	29
1.3.4 Jatos bipolares em Cepheus E	31
1.4 Astroquímica no milimétrico	33
1.4.1 Algumas definições básicas	34
1.4.2 Linhas espectrais	36
1.4.3 Diagramas rotacionais	38
2 Astroquímica experimental: metodologia	41
2.1 Astroquímica no laboratório	41
2.2 Radiação síncrotron	41
2.3 Montagem experimental	43
2.4 Fotoabsorção de raios X	44
2.5 Espectrometria de massas por tempo de voo	46
2.5.1 Aquisição dos espectros de massas	49
2.5.2 Análise dos espectros de massas	50

3	Astroquímica experimental: resultados	52
3.1	Fotodessorção do gelo de pirimidina	52
3.1.1	O papel prebiótico da pirimidina	52
3.1.2	Rotas de dissociação estimuladas por raios X	54
3.1.3	Rendimento iônico de fotodessorção	58
3.1.4	Energia cinética de fotodessorção	61
3.1.5	Produção de íons em discos protoplanetários	63
3.1.6	Enriquecimento molecular do disco	66
3.2	Fotodessorção do gelo de formiato de metila	72
3.2.1	Os isômeros $C_2H_4O_2$	72
3.2.2	Rotas de dissociação estimuladas por raios X	74
3.2.3	Rendimento iônico de fotodessorção	77
3.2.4	Modelo físico-químico de discos protoplanetários	77
3.2.5	Distribuição de íons em discos	83
4	Astroquímica observacional: metodologia	91
4.1	Projeto ACHEMOS	91
4.2	Radiotelescópio IRAM 30m	91
4.3	Observações	94
4.4	Redução dos dados	96
4.5	Calibração dos dados	99
5	Astroquímica observacional: resultados	102
5.1	Detecção de formamida em B1 e B2	102
5.1.1	Condições de excitação	107
5.1.2	Origem da formamida	109
5.2	Detecção de HNCO em B1 e B2	113
5.2.1	Linhas de emissão	113
5.2.2	Correlação $[NH_2CHO]$ vs $[HNCO]$	116
5.2.3	O isômero HCNO	117
5.3	Outros voláteis em sistemas protoestelares	120
5.3.1	Detecção de HC_3N	120
5.3.2	Detecção de HC_5N	127
5.3.3	HC_3N e HC_5N em outras fontes	131
6	Conclusões e considerações finais	133
6.1	Astroquímica experimental	133
6.1.1	Fotodessorção do gelo de pirimidina	133
6.1.2	Fotodessorção do gelo de formiato de metila	134
6.2	Resultados observacionais	137
6.2.1	Detecção de NH_2CHO e HNCO nas regiões B1 e B2	137
6.2.2	Outros voláteis em B1, B2 e Cepheus E	139
	Apêndice A Estruturas moleculares	141
	Apêndice B Modelando em Astrochem	147
	Apêndice C Lista de publicações	150

SUMÁRIO

iii

Lista de abreviaturas

151

Referências Bibliográficas

153

Lista de Figuras

1.1	Microscopia eletrônica de um aglomerado de nanogrãos elaborado em uma câmara de ultra-alto vácuo a partir de uma mistura de 95 % Ar e 5 % C ₂ H ₂	4
1.2	Etapas do mecanismo de síntese de moléculas Langmuir-Hinshelwood	7
1.3	Etapas do mecanismo de síntese de moléculas Eley-Rideal	8
1.4	Simulação da formação de H ₂ em mantos de gelo segundo os processos (a) Langmuir-Hinshelwood e (b) Eley-Rideal.	9
1.5	Perfil de emissão de um espectro experimental e observacional de grãos carbonáceos amorfos aquecidos pela síntese de H ₂ via mecanismo ER.	10
1.6	Correlação entre a taxa de acreção e a massa estelar de estrelas T Tauri	12
1.7	Correlação inversa entre a taxa de acreção e a idade de estrelas T Tauri	13
1.8	Evolução dos objetos protoestelares classe 0, I, II e III	15
1.9	Imagem do sistema binário HK Tau obtida na região do infravermelho médio (11.8 μ m).	16
1.10	Modelo da distribuição de poeira em um disco protoplanetário.	16
1.11	Histograma da distribuição da massa de discos protoplanetários de uma amostra pertencente à nuvem escura Touro-Auriga	18
1.12	Espectros sintéticos de discos protoplanetários de diferentes geometrias.	18
1.13	Histogramas da distribuição de massa, raio e altura de discos protoplanetários da região de formação estelar Ofiúco.	19
1.14	Fluxo de (a) radiação UV e de (b) raios X em discos protoplanetários	21
1.15	Abundância de voláteis em discos protoplanetários em função do tipo espectral da protoestrela.	23
1.16	Diagrama físico-químico de discos protoplanetários	24
1.17	Jatos protoestelares multi e monopolares	25
1.18	Jatos bipolares presentes no sistema protoestelar HH 30	26
1.19	Modelo da evolução de um JP formado pelo colapso e acreção de uma nuvem de 12000 UA de extensão.	27
1.20	Simulação do colapso de uma nuvem que conduz a formação de um objeto protoestelar e um jato bipolar.	28
1.21	Mapa da região L1157 realizado a partir da detecção de H ₂ O em 179 μ m	29
1.22	Perfil das linhas de emissão de CO ao longo do jato do sul da protoestrela L1157-mm	31
1.23	Jatos bipolares do sistema protoestelar Cepheus E	32
1.24	Janelas espectrais de observação com seus respectivos observatórios.	33
1.25	Distribuição de Planck para vários objetos a diferentes temperaturas	35

1.26	Diagrama polar da potência captada por uma antena, onde podemos ver os lóbulos principal (<i>main beam, main lobe</i>) e os secundários (<i>side lobes</i>) . . .	36
1.27	Modelo do rotor rígido para uma molécula diatômica de momento angular L	37
1.28	Processos de emissão espontânea (A_{ul}), emissão estimulada (B_{ul}) e absorção (B_{lu})	38
1.29	Função de partição $Q(T_{rot})$ em função da temperatura de excitação (ou temperatura rotacional, T_{rot}) para as moléculas NH_2CHO , HNCO , HC_3N e HC_5N	39
1.30	Exemplo de DR da molécula CCS detectada no sistema protoestelar Cepheus E. Através da equação (1.15) derivamos uma densidade colunar e temperatura rotacional de $1.2 \pm (0.1) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ e $10 \pm 1 \text{ K}$, respectivamente	40
2.1	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	42
2.2	Variação da corrente de injeção, em função do tempo, no anel de armazenamento	43
2.3	Montagem experimental. Câmara de ultra alto vácuo acoplada à linha de luz, criostato, bombas de vácuo, agulha de injeção e espectrômetro de massas por tempo de voo.	44
2.4	(a) Poço de potencial de uma molécula diatômica quando absorve um fóton de energia $h\nu$. Como consequência, um elétron das camadas internas é excitado para orbitais desocupados π^* ou σ^* . Os espectros NEXAFS, parte superior, permitem registrar a energia onde acontecem as transições eletrônicas. (b) Esquema do efeito Auger, onde um elétron preenche o buraco do elétron excitado, devido a isto, é emitido um fóton que pode provocar a ejeção de um elétron secundário, denominado elétron Auger	45
2.5	Processos de transmissão de fótons e de emissão de elétrons úteis na obtenção de espectros NEXAFS.	46
2.6	Processos de transmissão e de emissão de elétrons na medição de espectros NEXAFS.	47
2.7	Esquema do espectrômetro de tempo de voo. Na ausência de campos eletromagnéticos, os íons são discriminados pelo tempo de voo que é proporcional à massa-carga.	48
2.8	Detector <i>Microchannel Plate</i> , cuja função é amplificar o sinal de entrada através da emissão de elétrons secundários que viajam em canais na configuração <i>Chevron</i>	49
2.9	Simulação da trajetória de íons em um tubo de tempo de voo	51
2.10	Espectros de massas dos íons dessorvidos do gelo de pirimidina: (superior) obtido experimentalmente, (inferior) simulado usando o SIMION.	51
3.1	Estruturas moleculares do benzeno, pirimidina e das nucleobases uracila, timina e citosina.	53
3.2	(a) Espectro de massas e (b) rendimento parcial iônico dos íons dessorvidos pela destruição do gelo de pirimidina por fótons de raios X de 394, 399 e 401 eV.	54
3.3	Rendimento dos íons fotodessorvidos do gelo de pirimidina em função da energia dos fótons de raios X. A energia da ressonância N 1s é de 399 eV	59
3.4	Correlação entre a FWHM e a energia cinética de íons dessorvidos do gelo de pirimidina.	62

3.5	Densidade colunar do HC_3NH^+ em função da distância r à protoestrela . . .	67
3.6	Comportamento do coeficiente cinético k para os processos de (a) produção e (b) destruição do íon HC_3NH^+ em função da temperatura	70
3.7	Tempo de meia-vida da pirimidina em discos protoplanetários	71
3.8	Estruturas moleculares do formiato de metila (HCOOCH_3), ácido acético (CH_3COOH) e glicolaldeído (HOCH_2COH)	72
3.9	Distribuição de HCOOCH_3 e CH_3COOH na fonte G19.61-0.23. O gradiente cinza representa o fluxo das emissões em unidades de mJy beam^{-1} . As linhas de contorno mostram como, ao longo das componentes A e C, o HCOOCH_3 se encontra mais espalhado do que o CH_3COOH	73
3.10	Espectros de massas dos íons dessorvidos dos gelos de formiato de metila estimulada por raios X de 300 e 517 eV, histogramas azul e vermelho, respectivamente.	75
3.11	Rendimento de fotodessorção do gelo de formiato de metila em função da energia ao longo das ressonâncias C 1s e O 1s.	78
3.12	Sistema protoestelar HH30 localizado na nuvem molecular Taurus a uma distância de ~ 140 pc. Imagem tomada pelo telescópio Hubble.	79
3.13	Modelos da distribuição da profundidade óptica, considerando fótons de raios X de 540 eV, em discos protoplanetários	80
3.14	Modelo da distribuição de fluxo de raios X, para fótons de 540 eV, em discos protoplanetários	82
3.15	Modelo da distribuição dos íons fotodessorvidos CH^+ , CH_3^+ e CO^+ em discos protoplanetários	87
3.16	Modelo da distribuição dos íons fotodessorvidos HCO^+ , H_2CO^+ e H_3CO^+ em discos protoplanetários	88
3.17	Modelo da distribuição dos íons fotodessorvidos CH_3OH^+ e HCO_2^+ em discos protoplanetários	89
3.18	Modelo do tempo de meia-vida de HCOOCH_3 em discos protoplanetários.	90
4.1	Esquema do caminho que percorre o sinal detectado pela antena IRAM 30m. (A) Sinal cósmico, (B) disco parabólico primário, (C) disco hiperbólico secundário, (D) espelho plano terciário; (E), (G) e (H) compõem os receptores, caixa de amplificação e oscilador local	92
4.2	Janela atmosférica segundo as condições meteorológicas do <i>Pico de La Veleta</i>	93
4.3	Dispositivo de amplificação da radiofrequência coletada pela antena, onde através dos receptores, oscilador local e o misturador (mixer), o sinal é amplificado para ser transferido aos espectrómetros.	94
4.4	Mapa dos jatos bipolares do sistema protoestelar L1157-mm. O mapa foi realizado a partir da emissão da H_2O e SiO em 179 e 130 μm , respectivamente. Mapa da emissão em $\sim 4.5 \mu\text{m}$ do sistema protoestelar Cepheus E (Gómez-Ruiz et al. 2012).	95
4.5	Espectros da banda E090 correspondentes às fontes L1157-B1 e Cepheus E.	97
4.6	Identificação de linhas de emissão através do pacote CLASS e extensão Weeds.	98
4.7	Ajuste da eficiência do feixe frontal (F_{eff}) para dois intervalos de frequência; a reta vermelha, para um intervalo $\lesssim 180$ GHz; a reta preta, para um intervalo entre ~ 200 e 350 GHz	100

4.8	Ajuste da eficiência do feixe principal (B_{eff}) em função da frequência.	101
5.1	Linhas de emissão da formamida detectadas na região de choque B1.	105
5.2	Linhas de emissão da formamida detectadas na região de choque B2.	106
5.3	Ajuste da linha de emissão $4_{0,4} \rightarrow 3_{0,3}$ da formamida através da função $\propto \exp(- V_{lsr}/V_0)$, onde $V_0 = 2.5 \text{ km s}^{-1}$.	107
5.4	Diagrama rotacional do conjunto de emissões da formamida identificado nas regiões de choque (a) B1 e (b) B2.	108
5.5	Modelo da evolução química da abundância da formamida (NH_2CHO), cujo mecanismo principal de formação é a reação $\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}$.	111
5.6	Em (a), (b) e (c) apresentamos a abundância em função do tempo das moléculas NH_2CHO , H_2CO e NH_2 , respectivamente.	112
5.7	Linhas de emissão do HNCO detectadas nas regiões de choque (a) B1 e (b) B2.	114
5.8	Ajuste do perfil da linha de emissão $4_{0,4} \rightarrow 3_{0,3}$ do HNCO através da função $\propto \exp(- V_{lsr}/V_0)$, onde $V_0 = 2.5 \text{ km s}^{-1}$.	115
5.9	Diagrama rotacional do conjunto de emissões do HNCO identificado nas regiões de choque (a) B1 e (b) B2.	116
5.10	Estrutura das moléculas detectadas nas regiões de choque B1 e B2. As estruturas foram obtidas por meio do modelo MMFF94 (Merck Molecular Force Field), que leva em consideração a força das ligações químicas.	117
5.11	Correlação entre as abundâncias das moléculas $[\text{NH}_2\text{CHO}]$ vs $[\text{H}_2\text{CO}]$ e $[\text{NH}_2\text{CHO}]$ vs $[\text{HNCO}]$.	118
5.12	Linhas de emissão do isômero HCNO detectadas na região de choque B1.	119
5.13	Estrutura molecular do cianoacetileno e cianobutadi-ino. A geometria das moléculas foi obtida usando o modelo MMFF94 (Merck Molecular Force Field), que leva em consideração a força das ligações químicas.	120
5.14	Linhas de emissão do HC_3N detectadas na região de choque B1.	122
5.15	Diagrama rotacional do conjunto de emissões do HC_3N para a região de choque B1.	123
5.16	Linhas de emissão do HC_3N detectadas na região de choque B2.	124
5.17	Diagrama rotacional do conjunto de emissões do HC_3N identificado na região de choque B2.	125
5.18	Linhas de emissão do HC_3N detectadas na direção do sistema protoestelar Cepheus E.	126
5.19	Diagrama rotacional do conjunto de emissões do HC_3N identificado em Cepheus E.	126
5.20	Linhas de emissão do HC_5N detectadas na direção da região de choque B1.	128
5.21	Diagrama rotacional do conjunto de emissões de HC_5N identificado na região de choque B1.	128
5.22	Linhas de emissão do HC_5N detectadas na região de choque B2.	129
5.23	Diagrama rotacional do conjunto de emissões do HC_5N identificado na região de choque B2.	130
5.24	Linhas de emissão do HC_5N detectadas na direção do objeto protoestelar Cepheus E.	131

5.25	Diagrama rotacional do conjunto de emissões do HC ₅ N identificado na direção da protoestrela Cepheus E	132
A.1	Estrutura das moléculas acetileno (C ₂ H ₂) e cianeto de hidrogênio (HCN) .	143
A.2	Estrutura das moléculas benzeno (C ₆ H ₆) e pirimidina (C ₄ H ₄ N ₂)	143
A.3	Estrutura dos isômeros C ₂ H ₄ O ₂ : ácido acético (CH ₃ COOH), glicolaldeído (HOCH ₂ COH) e formiato de metila (HCOOCH ₃)	144
A.4	Estrutura das moléculas prebióticas formamida (NH ₂ CHO), ácido isociânico (HNCO) e ácido fulmínico (HCNO) detectadas nas regiões de choque B1 e B2	145
A.5	Estrutura das moléculas precursoras da formamida: amidogênio (NH ₂) e formaldeído (H ₂ CO)	146
A.6	Estrutura dos hidrocarbonetos cianoacetileno (HC ₃ N) e cianobutadi-ino (HC ₅ N) detectados nas regiões de choque B1, B2 e no objeto protoestelar Cepheus E	146

Lista de Tabelas

1.1	Reações químicas mais comuns na fase gasosa do meio interestelar	2
1.2	Exemplo de reações químicas de fotodissociação	3
1.3	Energia de fisissorção e quimissorção de átomos de H em superfícies de grafite, silicato e olivina	7
1.4	Composição mineralógica média de discos protoplanetários em diferentes regiões de formação estelar	22
1.5	Abundâncias moleculares em discos protoplanetários	22
1.6	Propriedades de jatos moleculares conduzidos por objetos protoestelares classe 0 e I.	27
1.7	Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão da molécula CCS identificada no sistema protoestelar Cepheus E.	40
2.1	Parâmetros técnicos dos anéis de armazenamento e de injeção do LNLS	42
3.1	Rotas de fotodissociação do gelo de pirimidina estimuladas por fótons de raios X de 394 eV	55
3.2	Rendimento de fotodessorção (Y_i) para alguns íons dessorvidos do gelo de pirimidina em função da energia dos raios X	60
3.3	Taxa de produção do íon HC_3NH^+ em função da distância à protoestrela central, considerando uma porcentagem de pirimidina no gelo de 2, 4 e 6 %. Em (a) e (b) considerando perfis de densidade de hidrogênio de 1×10^6 e $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, respectivamente.	65
3.4	Densidade colunar do íon HC_3NH^+ em função da distância à protoestrela central, considerando uma porcentagem de pirimidina no gelo de 2, 4 e 6 %. Em (a) e (b) considerando perfis de densidade de hidrogênio de 1×10^6 e $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, respectivamente.	68
3.5	Reações de formação e destruição do íon HC_3NH^+ em condições interestelares	69
3.6	Rendimento de fotodessorção do gelo de HCOOCH_3 em função da energia dos fótons para as ressonâncias (a) $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*$ e (b) $\text{O } 1s \rightarrow \pi^*$	76
3.7	Parâmetros do modelo de densidade de H_2 para discos protoplanetários	78
3.8	(a) Equações químicas de produção e destruição dos íons CH^+ , CH_3^+ , CO^+ , HCO^+ , H_2CO^+ , H_3CO^+ , CH_3OH^+ e HCO_2^+ com seus respectivos coeficientes cinéticos (k), calculados usando a equação (1.2). (b) Taxas de formação e destruição, para a fase gasosa, segundo as abundâncias dos objetos astronômicos listados. Os valores foram obtidos através da equação (1.1), as abundâncias dos íons foram tomadas de Ceccarelli e Dominik (2005).	85

5.1	Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão de NH_2CHO identificadas nas regiões de choque B1 e B2	104
5.2	Principais reações de formação e destruição de NH_2CHO . Na segunda coluna listamos o coeficiente cinético avaliado em $T = 80 \text{ K}$	110
5.3	Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão do HNCO identificadas nas regiões de choque B1 e B2	113
5.4	Abundâncias das moléculas NH_2CHO , HNCO , H_2CO e CH_3OH nas componentes de alta e baixa excitação de B1 e na região de choque B2. As abundâncias de CH_3OH e H_2CO foram tomadas de Lefloch & Bachiller (em preparação).	117
5.5	Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão do isômero HCNO identificadas na região de choque B1.	119
5.6	Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão do HC_3N identificadas na região de choque B1	121
5.7	Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão do HC_3N identificadas na região de choque B2	124
5.8	Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão do HC_3N identificadas na direção do sistema protoestelar Cepheus E.	125
5.9	Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão do HC_5N identificadas na região de choque B1.	127
5.10	Parâmetros espectroscópicos das linhas de emissão do HC_5N identificadas na região de choque B2	129
5.11	Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão do HC_5N identificadas na direção do objeto protoestelar Cepheus E.	130
5.12	Densidade colunares de HC_3N e HC_5N em outras fontes	132

Apresentação

Uma das principais questões da Astronomia contemporânea está associada ao surgimento da vida. No decorrer da história, tribos, povos e civilizações têm abordado esse assunto a partir de pontos de vista místico, artístico e científico. Hoje, com a construção de potentes observatórios e sondas espaciais, estamos em uma época dourada para estudar a *gêneses*. Estamos em uma época única para entender se somos uma rara exceção, pois somos cientes de que nossa existência é efêmera em um Universo espacial e temporalmente vasto, e que passamos por um momento *sociotecnológico* propício para abordar tal questão.

Historicamente, uma das formas de saber algo sobre a composição do espaço extraterreno foi através da análise do material proveniente dele, meteoritos ou fragmentos de cometas. Uma das primeiras disciplinas encarregadas de abordar esses estudos, com alguns trabalhos publicados que datam do final do século XIX, foi a Cosmoquímica. Poderíamos dizer que a Cosmoquímica, com o decorrer do tempo, tomou dois rumos. Por um lado, expandiu-se a um campo mais abrangente, a *Astroquímica*; pelo outro, permaneceu como uma disciplina das ciências planetárias.

Esta tese foi organizada em seis capítulos e três apêndices. No capítulo 1, *Introdução*, versaremos sobre o estado da arte da astroquímica dos sistemas protoestelares. Nos capítulos 2 e 3, apresentaremos a metodologia e os resultados experimentais, respectivamente. Nos capítulos 4 e 5, apresentaremos a metodologia e os resultados observacionais, respectivamente. No capítulo 6 apresentaremos as conclusões. No apêndice A, apresentaremos modelos sobre a estrutura das moléculas discutidas ao longo da tese. No apêndice B, explicaremos como funciona o código *Astrochem*. No apêndice C, listamos a produção científica diretamente relacionada a esta tese.

Nota: algumas equações matemáticas e químicas foram citadas em numeração arábica e romana, respectivamente. No final do texto apresentaremos uma lista de abreviaturas.

Capítulo 1

Introdução

1.1 A química do meio interestelar

Com a detecção de moléculas orgânicas, inorgânicas, prebióticas, íons positivos (cátions), íons negativos (ânions) e polímeros em meteoritos, cometas, luas, planetas, regiões circumstelares e interestelares, surgiram questões sobre a físico-química que rege esses ambientes. Assim, a Astroquímica surgiu a partir da conjunção das áreas Astronomia, Física e Química, com o objetivo de explicar a estabilidade e os mecanismos de formação e destruição das espécies químicas em ambientes extraterrestres.

Na Astroquímica, os processos de formação e destruição de espécies químicas têm sido classificados segundo a fase em que acontecem: gasosa “ou” sólida;¹ não obstante, como veremos no final da seção, notaremos que tal classificação tem um propósito conceitual, pois, em muitos casos, os processos moleculares não seriam bem sucedidos se não acontecessem nas fases gasosa “e” sólida.

1.1.1 Química na fase gasosa

Na tabela 1.1 apresentamos a classificação das principais reações que acontecem na fase gasosa do meio interestelar (em diante, MI). Citando o exemplo clássico de uma reação entre duas espécies neutras, $A + B \xrightarrow{k} C + D$, podemos estimar a taxa (Γ , moléculas $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) da reação a partir da produção de C (ou D) ou da destruição de A (ou B). Logo

$$\Gamma = \frac{dC}{dt} = \left| -\frac{dA}{dt} \right| = kn(A)n(B), \quad (1.1)$$

onde k é o coeficiente cinético ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$), e $n(A)$ e $n(B)$ são as densidades numéricas das espécies A e B (cm^{-3}), respectivamente (ver capítulo 4 de Tielens 2005). O valor do coeficiente k ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) é específico para cada processo. Para a reação bimolecular

¹Há pouca informação sobre a química na fase líquida em objetos extraterrestres. Porém, chama a atenção os processos que poderiam acontecer nos lagos de Titã e, como alguns autores defendem, em cometas que poderiam apresentar evidências de água na fase líquida (hidrocarbonetos também). Para mais informação, ver Woodward et al. (2007); Wickramasinghe, Wickramasinghe e Wallis (2009); Miles e Faillace (2011).

Tabela 1.1: Reações químicas mais comuns na fase gasosa do MI. Tabela adaptada de Tielens 2005.

N.	Reação	Equação
(I)	Neutro - neutro	$A + B \longrightarrow C + D$
(II)	Fotodissociação	$AB + h\nu \longrightarrow A + B$
(III)	Fotoionização	$A + h\nu \longrightarrow A^+ + e^-$
(IV)	Íon - molécula	$A^+ + B \longrightarrow C^+ + D$
(V)	Recombinação eletrônica dissociativa	$A^+ + e^- \longrightarrow C + D$

mencionada, equação (I) da tabela 1.1, k é determinado por meio de

$$k = \alpha \left(\frac{T}{300} \right)^\beta \exp \left(\frac{-\gamma}{T} \right), \quad (1.2)$$

onde T é a temperatura e α , β e γ são parâmetros cinéticos da reação. Na base de dados “UMIST *Rate 12*” se encontram esses parâmetros para aproximadamente 620 reações que envolvem espécies neutras.²

Para um processo unimolecular, por exemplo, uma reação de fotodissociação (equação II da tabela 1.1), Γ (moléculas $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) é dado por

$$\frac{dA}{dt} = \left| -\frac{d(AB)}{dt} \right| = kn(AB),$$

onde k tem unidades de s^{-1} . Os fótons de ultravioleta (UV) e de raios X induzem as reações de fotoionização e de fotodissociação. O coeficiente cinético k (s^{-1}), isto é, o número de moléculas ionizadas ou dissociadas por segundo, dependerá do fluxo de fótons e das seções de choque de ionização e dissociação, respectivamente. No entanto, o fluxo de fótons pode ser atenuado, dependendo da extinção A_V . Por conseguinte, a expressão para determinar k é

$$k = \alpha \exp(-\gamma A_V),$$

onde α é um parâmetro que pondera a taxa do processo em regiões sem bindagem ao UV, A_V é a extinção na região óptica do espectro e γ é um fator que considera a extinção causada pela poeira na faixa de energia do UV (ver Woodall et al. 2007; McElroy et al. 2013). Na tabela 1.2 damos alguns exemplos de reações estimuladas por fótons com seus respectivos valores α e γ .

Para as reações estimuladas por raios cósmicos (RC), são considerados dois mecanismos. Primeiro, quando os RC ionizam diretamente as moléculas, o coeficiente k (s^{-1}) é dado por

$$k = \alpha,$$

²Base de dados: UMIST RATE 12 astrochemistry.net (<http://udfa.ajmarkwick.net/index.php>). Referência: Woodall et al. (2007).

Tabela 1.2: Exemplo de reações químicas de fotodissociação. Tabela adaptada de Tielens 2005.

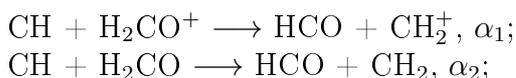
Equação	α (s ⁻¹)	γ
$\text{H}_2\text{O} + h\nu \longrightarrow \text{OH} + \text{H}$	5.1×10^{-10}	1.8
$\text{CO} + h\nu \longrightarrow \text{C} + \text{O}$	1.7×10^{-10}	3.2
$\text{OH} + h\nu \longrightarrow \text{O} + \text{H}$	7.6×10^{-10}	2.0
$\text{CH} + h\nu \longrightarrow \text{C} + \text{H}$	2.7×10^{-10}	1.3
$\text{CH}_2 + h\nu \longrightarrow \text{CH} + \text{H}$	5×10^{-11}	1.7

onde α corresponde à taxa de ionização (valores tabelados na base de dados UMIST). Segundo, apresenta-se uma ionização indireta, onde inicialmente os RC estimulam o processo $\text{H}_2 + \text{RC} \longrightarrow \text{H}_2^+ + e^-$, conseqüentemente, o processo de recombinação, $\text{H}_2^+ + e^-$, acarreta a emissão de radiação UV capaz de estimular outras reações. Para esse caso, k (s⁻¹) é obtido por meio de

$$k = \alpha \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^\beta \frac{\gamma}{1-w}, \quad (1.3)$$

onde w é o albedo do grão, que, para o ultravioleta distante, tem valor entre 0.4 e 0.6 (ver Woodall et al. 2007; McElroy et al. 2013), e γ representa a eficiência de ionização.

Um tipo de mecanismo mais eficiente que as reações entre espécies neutras, são as reações entre íons e moléculas (equação IV da tabela 1.1). Devido a ausência de carga em espécies que participam de uma reação, energeticamente, é mais difícil promover as ligações eletrônicas para formar um composto de transição que vire uma nova espécie. Em contraste, quando um íon participa no processo, ora porque tem excesso ou deficiência de carga, a instabilidade eletrônica que sofre o faz mais suscetível de reagir com outra espécie. Por tal razão, os valores α nas reações íon - molécula costumam ser maiores. Por exemplo, o quociente entre os coeficientes α das reações



íon-molécula e neutro-neutro, respectivamente, resulta em $\alpha_1 \approx 35\alpha_2$. Por conseguinte, é de se esperar que as reações íon-molécula tenham um papel importante na produção de moléculas complexas no MI.

A equação (V) da tabela 1.1 representa um processo similar ao anterior, não obstante participem duas partículas carregadas. Esse processo é chamado de recombinação eletrônica dissociativa, e consiste na captura de um elétron por um cátion, cujo resultado é uma molécula neutra em um estado excitado que pode desencadear uma dissociação. Devido à carga atrativa dos reagentes, o processo exhibe valores elevados de k , da ordem de $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, aproximadamente 10^3 vezes maior do que o valor para as reações entre espécies neutras.

O estudo dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), compostos contendo anéis benzênicos, foi uma das primeiras pesquisas que mostrou a relevância das reações na

fase gasosa do MI. Frenklach e Feigelson (1989), usando técnicas experimentais e computacionais, modelaram uma rede de aproximadamente cem reações, envolvendo quarenta espécies químicas, para explicar como seriam formados esses compostos a partir do C_2H_2 em regiões circumstelares. Atualmente, a equipe do *Ames Research Center* através da *Cosmic Simulation Chamber* produziram em condições de laboratório um grão de $\sim 1.5 \mu m$ de diâmetro a partir da polimerização de C_2H_2 , ver figura 1.1. Essa trabalho confirma a importância do estudo experimental e teórico das reações na fase gasosa do MI.

1.1.2 Química na fase condensada

Em regiões interestelares ou circumstelares, onde a temperatura é baixa ($\lesssim 70$ K), moléculas condensam nas superfícies dos grãos de poeira, formando mantos de gelo.

Há dois cenários possíveis de reações químicas. No primeiro, só participam as moléculas contidas nos mantos. No segundo, participam tanto moléculas contidas no manto quanto moléculas presentes na fase gasosa. Ocorrem portanto os processos de adsorção e dessorção, fundamentais para explicar a abundância de moléculas em ambientes interestelares e circumstelares, por exemplo, desde o mais simples e abundante hidrogênio molecular (H_2), até outras mais complexas, como o formiato de metila ($HCOOCH_3$). Aqui, tomaremos como exemplo a síntese de H_2 para explicar os dois cenários mencionados anteriormente.

O H_2 é a molécula mais abundante do Universo; não obstante, em meados do século XX seu mecanismo de formação era confuso, pois as baixas densidades e temperaturas de regiões frias do MI não encaixavam com a físico-química conhecida para explicar a sua formação e abundância. Foi então que, com a identificação dos grãos de poeira, sugeriu-se um mecanismo de “três corpos”, dois átomos de H e um grão interestelar, para explicar a síntese do H_2 (ver Hollenbach e Salpeter 1971). Até hoje, tal idéia goza de boa aceitação e vem sendo estudada detalhadamente, pois tem sido útil para explicar a formação de moléculas implicadas na origem da vida.

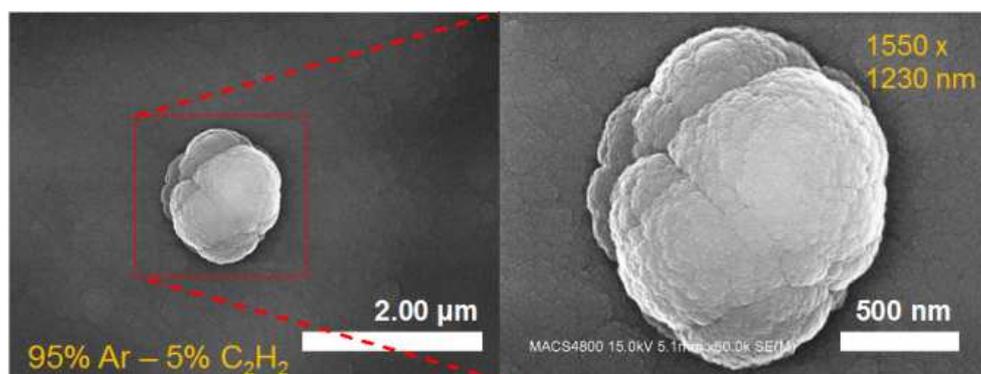


Figura 1.1: Microscopia eletrônica de um aglomerado de nanogrãos elaborado em uma câmara de ultra-alto vácuo (CUAV) a partir de uma mistura de 95 % Ar e 5 % C_2H_2 . Figura tomada de (Tielens et al. 2014; AstroPAH 2014).

Devemos pensar em três etapas para entender as reações que ocorrem em superfícies. (a) Adsorção: as espécies químicas aderem, por forças intermoleculares ou ligações químicas, na superfície dos grãos de poeira. (b) Interação: as espécies reagem na superfície dos grãos podendo formar moléculas mais complexas. (c) Dessorção: as moléculas formadas são ejetadas da superfície, onde a energia da ejeção pode vir da mesma reação química de formação, por processos térmicos ou pela energia depositada por fótons ou RC.

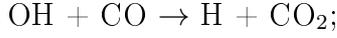
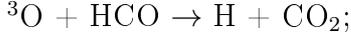
Há três parâmetros que permitem quantificar a eficiência da síntese de H_2 (Buch e Zhang 1991), a saber: (1) a probabilidade de adsorção térmica, P_s , estimada através da razão entre o número de adsorções e o número total de trajetórias incidentes (eventos) com energia E_i . Autores como Buch e Zhang (1991) têm demonstrado que P_s diminui fortemente com o aumento da energia E_i e da temperatura da superfície (T_s); (2) O tempo de meia-vida dos átomos de H adsorvidos (ζ) na superfície do grão. Esse período é dado por $\zeta = \zeta_\nu \exp(u/kT_s)$, onde ζ_ν é o período médio vibracional entre o átomo e a superfície, k é a constante de Boltzmann e u é um parâmetro associado com a energia de “aderência” do átomo com a superfície do grão; (3) O coeficiente de difusão (D), que dá uma idéia da capacidade de migração do átomo de H na superfície do grão. Em contraste com o termo P_s , a energia do átomo incidente favorece o coeficiente de difusão.

Hornekær et al. (2003) demonstraram teoricamente que a formação de H_2 , por adsorção de átomos de H em um manto de gelo de H_2O , é eficiente até em regimes de temperaturas $\lesssim 10$ K. Eles também concluíram sobre a importância da morfologia do gelo, sendo que a porosidade pode favorecer a eficiência. Al-Halabi e Dishoeck (2007), através de técnicas computacionais, avaliaram a eficiência da produção de H_2 em mantos de H_2O amorfos e cristalinos, com $T_s \sim 10$ K. Os resultados indicam que a diversidade de pontos de adsorção em gelos amorfos favorecem a probabilidade de adsorção e o tempo de meia-vida ζ , não obstante, a dependência com o coeficiente D não é muito clara. Contudo, o rendimento da formação de H_2 em gelos amorfos é superior em comparação com o análogo cristalino. Esse resultado confirmaria a bem sucedida química dos gelos, pois sabe-se que, em condições interestelares, predominam os gelos com estruturas amorfas sobre os cristalinos (mais informação em Jenniskens et al. 1995).

Outros autores têm avaliado a eficiência do processo analisando outras superfícies. Por exemplo, Pirronello et al. (1999) e Katz et al. (1999) encontraram que em superfícies carbonáceas e de olivina, o H_2 se forma em intervalos de temperatura de 13 a 17 K e de 6 a 10 K, respectivamente. Contudo, a morfologia do grão de novo aparece como um parâmetro que afeta a eficiência. Por exemplo, Chang, Cuppen e Herbst (2006), usando simulações baseadas no método Monte Carlo, encontraram que camadas rugosas de olivina e material carbonáceo apresentam uma eficiência maior do que as estimadas para os análogos cristalinos.

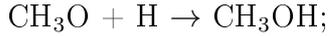
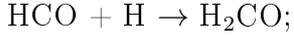
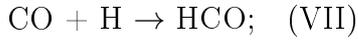
O CO_2 é outra molécula abundante no Universo, cuja formação é explicada pela reação entre CO e H_2O , em mantos de gelo, sob o estímulo de radiação UV (ver Gerakines, Schutte e Ehrenfreund 1996). Tal mecanismo para uma região transparente ao UV é completamente razoável, porém, a evidência de CO_2 em nuvens densas sugere processos alternativos. Nesse sentido, Goumans et al. (2008), baseados na teoria do funcional de densidade, têm estudado a viabilidade da adição entre oxigênio tripleto (3O) e CO em

superfícies de coroneno:



os resultados indicam que a equação (VI) descreve o processo mais provável, onde se considera que tanto o ${}^3\text{O}$ quanto o CO são adsorvidos, migram, reagem na superfície e posteriormente experimentam dessorção.

Outra variável que afeta a eficiência das reações é a presença de cargas locais na superfície, embora cátions e ânions não sejam abundantes no MI. Por exemplo, Goumans et al. (2007) têm demonstrado teoricamente que a presença de ânions em matrizes de materiais refratários, favorece a adição de átomos de H ao CO para formar metanol (CH_3OH). A formação do metanol em gelos também pode ser explicada pela reação entre CO e H_2O sob o estímulo de fótons ou RC. A série de equações que descreve o processo é:



Goumans et al. (2007) concluíram que em ausência de fótons ou prótons, a presença de grãos de sílica negativamente carregados (SiO^-) estimula a formação de CH_3OH , pois a adsorção de CO em pontos de densidade de carga negativa, provoca um alongamento da ligação tripla $\text{C}\equiv\text{O}$, enfraquecendo-a e, conseqüentemente, favorecendo as adições de H.

Retomando os dois cenários mencionados no começo desta subseção, o processo que pressupõe a adsorção, migração e reação de duas espécies recebe o nome de mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH), enquanto que o processo que implica a reação entre uma espécie adsorvida e uma na fase gasosa recebe o nome de mecanismo Eley-Rideal (ER). As duas hipóteses são válidas para explicar a química dos gelos. Agora, sobre qual atua predominantemente, é uma questão que depende da temperatura superficial e da morfologia. Nas figuras 1.2 e 1.3 mostramos as três etapas que descrevem os dois processos. Baseados no trabalho de Le Bourlot et al. (2012), autores que estudaram a formação de H_2 em grãos, a seguir nós descreveremos os formalismos dos mecanismos LH e ER.

Mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH)

O mecanismo LH parte da hipótese de que as espécies são adsorvidas na superfície dos grãos por mecanismos de fisissorção, cuja característica principal é que a força aderente entre as moléculas e a superfície é de tipo Van der Waals. Devido a energia envolvida nessas interações não superar os meV (tabela 1.3), as espécies gozam de certa mobilidade que favorece processos de migração, reação e dessorção (figura 1.2).

Para estimar a taxa de formação do H_2 deve-se levar em consideração o número de partículas fisissorvidas (X_{fs}) na superfície. Isto pode ser quantificado através de

$$X_{fs} = A_{gr} n_H \int_{a_{min}}^{a_{max}} N_X a^{-\alpha} da, \quad (1.4)$$

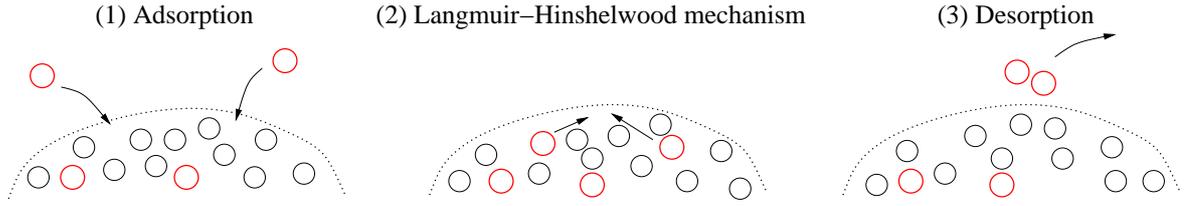


Figura 1.2: Etapas do mecanismo de síntese de moléculas Langmuir-Hinshelwood. Em esse mecanismo, as espécies químicas são adsorvidas numa dada superfície (etapa 1); as quais, migram e reagem na superfície (etapa 2); posteriormente, a espécie formada pode ser dessorvida da superfície por mecanismos térmicos ou radiativos (etapa 3).

onde A_{gr} é uma constante, n_H é a densidade do hidrogênio atômico, a é o raio das partículas, o qual, junto com o parâmetro α , define a distribuição de tamanhos dos grãos, e N_X corresponde ao número médio de partículas adsorvidas por grão.

A quantidade X_{fs} pode ser afetada por fenômenos de repulsão elétrica ou pela ausência de pontos de adsorção, que aconteceria com maior probabilidade em superfícies cristalinas. A expressão que permite estimar o número líquido de acreções é

$$A_{fs} = bX_{fs}\bar{v}\pi a^2 \left[1 - \frac{d_s^2}{4\pi a^2} \sum N_Y(a) \right],$$

onde X_{fs} foi definido na equação (1.4), b é o coeficiente de adsorção, \bar{v} é a velocidade média do gás incidente, d_s é a distância média entre pontos de adsorção, e o termo entre colchetes inclui o fator que quantifica a repulsão por uma molécula Y . Por outro lado, é necessário conhecer o número de interações entre as espécies adsorvidas (I_{fs}). Logo, para duas espécies X_1 e X_2 , que interagem após viajarem uma distância d_s , a taxa de encontros é dada por

$$I_{fs} = \left[\frac{1}{t_{X_1}} + \frac{1}{t_{X_2}} \right] \frac{d_s^2}{8\pi a^2} N_{X_1} N_{X_2},$$

onde, para a molécula X_1 , t_X é o tempo que gastaria essa molécula em encontrar X_2 e N_X seria o número médio de moléculas. Também é preciso estimar o número de moléculas dessorvidas (D_{fs}). Como mencionamos anteriormente, a dessorção pode ser espontânea, onde a energia liberada na reação contribui com a ejeção de moléculas. Para esse caso,

Tabela 1.3: Energia de fisissorção e quimissorção de átomos de H em superfícies de grafite, silicato e olivina. Tabela adaptada de Cazaux e Tielens 2004.

Superfície	Fisissorção K*	Quimissorção K*
Grafite (C_xH_y)**	780	14000
Silicato (SiO_4)	400	10000
Olivina ($(Mg, Fe)_2SiO_4$)	450	30000

* $10^3\text{K} \equiv 1\text{eV}$.

**Na formula molecular, os coeficientes x e y representariam a proporção entre carbono e hidrogênio.

D_{fs} é obtido a partir de

$$D_{fs} = \nu_0 \exp\left(-\frac{T_b}{T_g}\right) N_X(a),$$

onde ν_0 é a frequência vibracional da molécula na superfície, T_g e T_b são a temperatura do grão e a energia de ligação à superfície, respectivamente. Por outro lado, as equações para a dessorção estimulada por fótons (D_{fs-f}) ou RC (D_{fs-r}) são

$$D_{fs-s} = F_{ph}\eta_{ph}\frac{d_s^2}{4} \text{ e}$$

$$D_{fs-r} = F_{rc}\eta_{rc}\frac{d_s^2}{4},$$

respectivamente; onde F e η são o fluxo e o número de partículas dessorvidas por impacto, tanto para fótons quanto para RC, respectivamente.

Mecanismo Eley-Rideal (ER)

O mecanismo ER parte da hipótese de que as espécies químicas são adsorvidas na superfície dos grãos por mecanismos de quimissorção, de modo que, na adesão, não atuam forças de Van der Waals, mas, ligações químicas covalentes ou iônicas. Em termos energéticos, a adsorção por quimissorção pode ser até mil vezes mais forte do que a equivalente por fisissorção (tabela 1.3), fato que afetaria consideravelmente a migração das espécies via mecanismo LH.

Para que aconteça uma reação via mecanismo ER, como mostramos na figura 1.3, é necessário que tanto as espécies na fase gasosa quanto os grãos de poeira estejam em um regime de temperatura maior do que o requerido para o mecanismo LH. Para o caso do H_2 , a taxa de formação pode-se determinar por meio de

$$\frac{d[H_2]}{dt} = v_H n_H n_{gr} \sigma_{gr} \frac{[H]}{[H]_{ad}},$$

onde v_H e n_H são a velocidade média e densidade de H, o quociente $[H]/[H]_{ad}$ dá a fração de átomos quimissorvidos, n_{gr} e σ_{gr} são a densidade e seção de choque dos grãos, respectivamente.

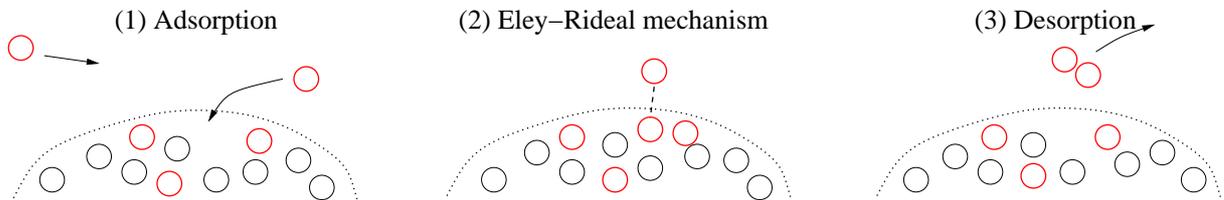


Figura 1.3: Etapas do mecanismo de síntese de moléculas Eley-Rideal. Em esse mecanismo, um átomo ou molécula é adsorvido numa dada superfície (etapa 1); o qual, pode reagir com uma espécie que se encontra na fase gasosa (etapa 2); posteriormente, a espécie formada pode ser dessorvida da superfície por mecanismos térmicos ou radiativos (etapa 3).

Devido à força implícita na adesão por quimissorção, é necessário estimar o quão arraigadas podem estar as espécies à superfície dos grãos. Para isso, é usado o coeficiente de quimissorção $\kappa(T)$ dado por

$$\kappa(T) \simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^3,$$

onde v seria a velocidade média da molécula H_2 (de massa m) após a dessorção do grão.

Takahashi, Masuda e Nagaoka (1999) fizeram um modelo da síntese de H_2 , considerando os mecanismos LH e ER, em mantos de H_2O submetidos a temperaturas de 10 e 70 K. Para ter uma idéia dos pontos de adsorção de H_2 , o manto de gelo que esses autores simularam se compõe de mil moléculas em um volume de $40 \times 40 \times 20 \text{ \AA}$. O resultado está exibido na figura 1.4. Eles concluem que o H_2 pode ser formado em ambos mecanismos; não obstante, o processo LH é mais lento, pois o tempo que transcorre desde a adsorção dos átomos de H até a dessorção do H_2 é de $\sim 4000 \text{ fs}$, enquanto que o tempo transcorrido para o mecanismo ER é de apenas a quarta parte desse valor.

Em síntese, podemos dizer que o mecanismo LH está governado por processos de fisi-

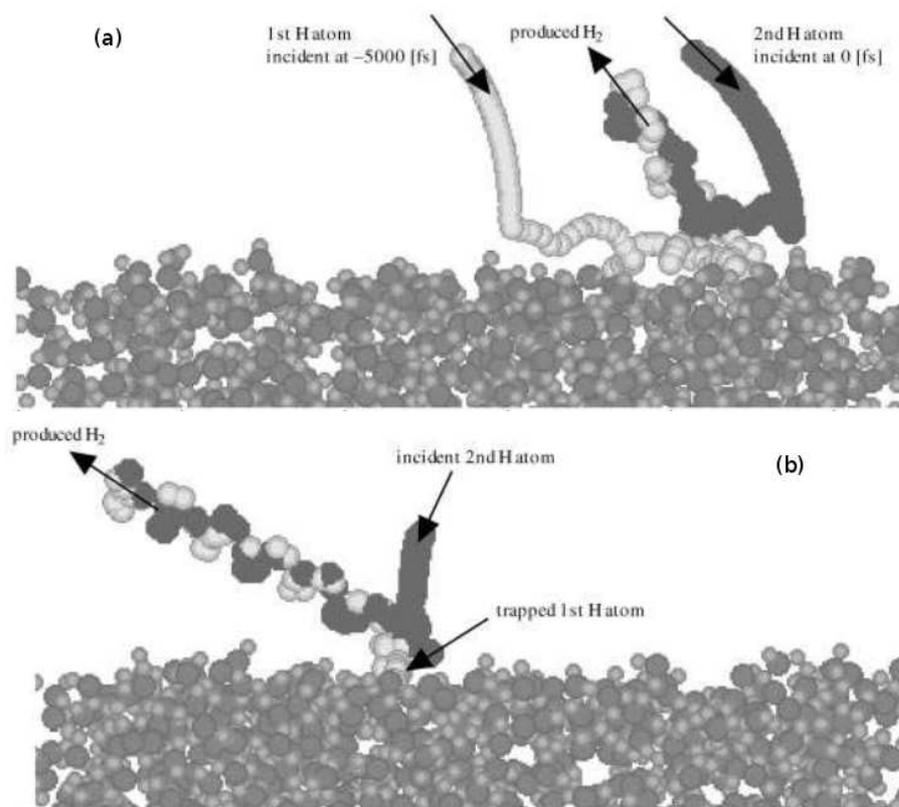


Figura 1.4: Simulação da formação de H_2 em mantos de gelo segundo os processos: (a) Langmuir-Hinshelwood, para o qual, o tempo de migração e formação de H_2 é de aproximadamente 1350 fs; conseqüentemente, o tempo de dessorção é de aproximadamente 1400 fs; (b) Eley-Rideal, para o qual, a formação e ejeção da molécula H_2 é de aproximadamente 460 fs (ver Takahashi, Masuda e Nagaoka 1999).

ssorção, de modo que o cenário apropriado são reações na superfície de grãos amorfos em regiões frias ($\lesssim 20$ K) do MI. Em contraste, o mecanismo Eley-Rideal é governado por mecanismos de quimissorção, de modo que é mais efetivo em regiões mais quentes ($\lesssim 150$ K); nele, a morfologia do grão não cumpre um papel tão preponderante.

Uma vantagem do processo ER, para o caso da formação de H_2 , é que a molécula é ejetada da superfície com uma energia ao redor de 4.5 eV; devido a isto, o mecanismo ER é indiretamente uma das principais fontes de aquecimento do MI (Le Boulrot et al. 2012).

Nos últimos anos, vários autores vêm abordando uma nova hipótese sobre a química do MI. Como se se tratasse de um aerosol, essa hipótese funciona na interseção entre a fase gasosa e condensada. Cecchi-Pestellini et al. (2010) propuseram um modelo de reações químicas entre moléculas instantes após (10^{-10} s) serem dessorvidas de mantos de gelo. A vantagem de considerar essa escala de tempo é que nas imediações dos grãos seria formada uma esfera de gás ultra densa, da ordem do número de Avogadro: 10^{23} partículas cm^{-3} , de modo que é plausível considerar reações de três corpos. Os resultados que eles apresentam; considerando que a composição inicial do gás é: CO, 15 %; CH_4 , 4 %; H_2CO , 3 %; CH_3OH , 3 %; e NH_3 , 1 % (relativo a H_2O); é que podem acontecer dezenas de reações que contribuiriam na produção de mais de vinte moléculas complexas.

Rawlings et al. (2013) reforçaram a hipótese proposta por Cecchi-Pestellini et al. (2010) ao incluírem no modelo “explosões moleculares”, estimuladas pela formação de H_2 via mecanismo ER, na superfície dos grãos de poeira. O resultado que eles reportam é que as abundâncias de moléculas como NH_3 , H_2CO , H_2S e $HCOOH$ estão em acordo com valores observacionais para objetos como TMC-1 (CP).

Como tínhamos mencionado anteriormente, a formação de H_2 segundo o mecanismo ER pode ser uma fonte efetiva de energia para estimular reações químicas. Nesse sentido, Duley e Williams (2011) mostram que a energia liberada durante a formação de H_2 , em superfícies amorfas de grãos carbonáceos, pode aquecer os grãos a ponto de estimular emissões detectáveis em $3 \mu m$. O grau de aquecimento é visualizado na figura 1.5 (Duley e Williams 2011), onde são apresentados três perfis espectrais em $3.25 \mu m$.

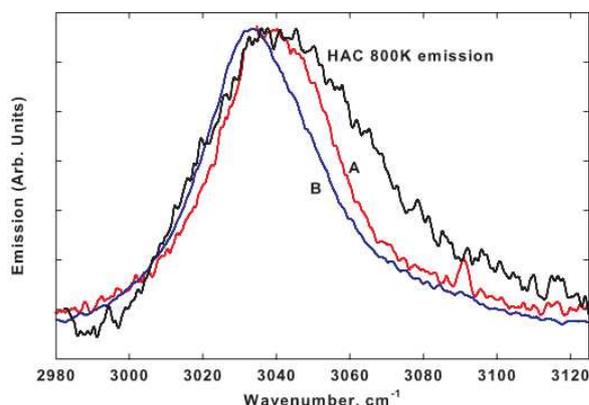


Figura 1.5: Perfil de emissão de um espectro experimental (linha preta) e observacional (linha vermelha e azul) de grãos carbonáceos amorfos aquecidos pela síntese de H_2 via mecanismo ER (ver Duley e Williams 2011).

Por um lado, o espectro preto, obtido experimentalmente, corresponde à emissão de um grão aquecido pela formação de H_2 . Pelo outro, as linhas azul e vermelha correspondem a espectros de objetos estelares jovens. Portanto, a semelhança entre os perfis espectrais indica que a recombinação $H + H$ é um processo efetivo de aquecimento e que serve para estimular reações químicas.

1.2 Sistemas protoestelares: discos e jatos

1.2.1 O objeto central: estrelas T Tauri

As estrelas T Tauri (a partir daqui ETT) são objetos protoestelares com massas até $\sim 4M_{\odot}$. Esses objetos se encontram imersos em um disco de gás e poeira e têm idade de alguns milhões de anos. A temperatura efetiva (T_{eff}) das ETT encontra-se em um intervalo de ~ 3000 a 5000 K; assim, esses objetos podem ser de tipo espectral K ou M (ver Del Valle et al. 2011).

As ETT por ainda estarem ligadas ao disco circunstelar geram grande parte da sua energia pela acreção de gás e poeira. Portanto, a taxa de acreção dM_{\star}/dt (também \dot{M}_{\star}) é uma propriedade que permite estudar a evolução de tais objetos. Calvet et al. (2004) avaliaram a taxa de acreção para uma amostra de ETT com massas $\lesssim 4M_{\odot}$. Eles determinaram um valor médio de $\dot{M}_{\star} \approx 3 \times 10^{-8} M_{\odot} \text{ yr}^{-1}$ para a amostra; com isso, eles encontraram uma correlação estreita entre a massa estelar e a taxa de acreção. Na figura 1.6 mostramos tal comportamento. Nas regiões (b) e (c) da figura citada, podemos observar uma correlação direta entre M_{\odot} e \dot{M}_{\star} . Em contraste, no intervalo que cobre o conjunto de estrelas de baixíssima massa, tal correlação não é tão evidente.

Rebull et al. (2002) obtiveram um comportamento similar para ETT do aglomerado NGC 2264, confirmando a ausência de correlação no regime das estrelas de baixíssima massa. White e Basri (2003) e Natta et al. (2004) também apresentam resultados similares para as regiões Taurus-Auriga e δ -Ophiuchus.

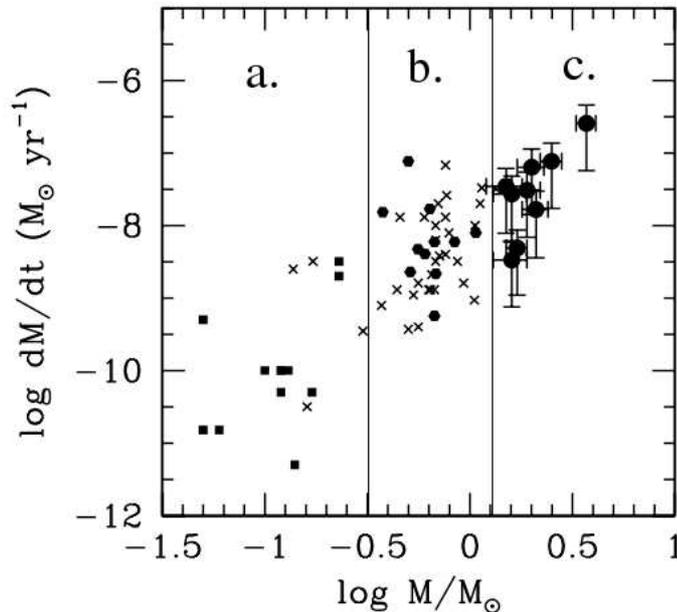


Figura 1.6: Correlação entre a taxa de acreção e a massa estelar de ETT. Considerando o eixo $\log (M/M_{\odot})$, os valores compreendidos entre ~ -1.5 e -0.5 , -0.5 e 0.1 , e 0.1 a 0.6 , correspondem a ETT de baixíssima, baixa e massa intermediária, respectivamente. Os símbolos indicam valores de diferentes levantamentos observacionais (ver Calvet et al. 2004).

Outros autores identificaram uma correlação inversa entre a taxa de acreção e a idade dos objetos protoestelares. Hartmann et al. (1998) encontraram para uma amostra de ETT, da nuvem escura Taurus-Auriga, que a taxa de acreção diminui com a idade do objeto. O resultado se apresenta na figura 1.7.

A explicação para esse comportamento deve-se à relação entre a taxa de acreção e a luminosidade, que dependem da evolução das protoestrelas. A luminosidade das ETT (L_{acr}), que é gerada em parte pela acreção de matéria, é dada pela expressão

$$L_{acr} = 0.8 \frac{GM_* \dot{M}_*}{R_*}, \quad (1.5)$$

onde M_* e R_* são a massa e o raio do objeto protoestelar, respectivamente, e G é a constante da gravitação universal. Através da equação (1.5), podemos notar que L_{acr} e \dot{M}_* estão diretamente associados, de maneira que uma diminuição na taxa de acreção provoca uma diminuição na luminosidade L_{acr} . O fato que provocaria uma diminuição na taxa de acreção seria o esgotamento do disco circunstelar, que acontece ao longo da vida das ETT. Portanto, é de se esperar que \dot{M}_* e L_{acr} diminuam à medida que as ETT envelhecem para virarem estrelas da sequência principal (Günther et al. 2010).

1.2.2 Discos protoplanetários

O berço dos objetos planetários é um disco de gás e poeira em volta de um objeto protoestelar central, cujo nome é disco protoplanetário (em diante, DP). A evolução de tais discos é um assunto estudado fervorosamente. Por um lado, goza de boa aceitação a hipótese sobre a evolução do Sistema Solar, que explica razoavelmente, em função da distância ao Sol, a classificação dos objetos planetários em rochosos, gasosos e gelados. Em

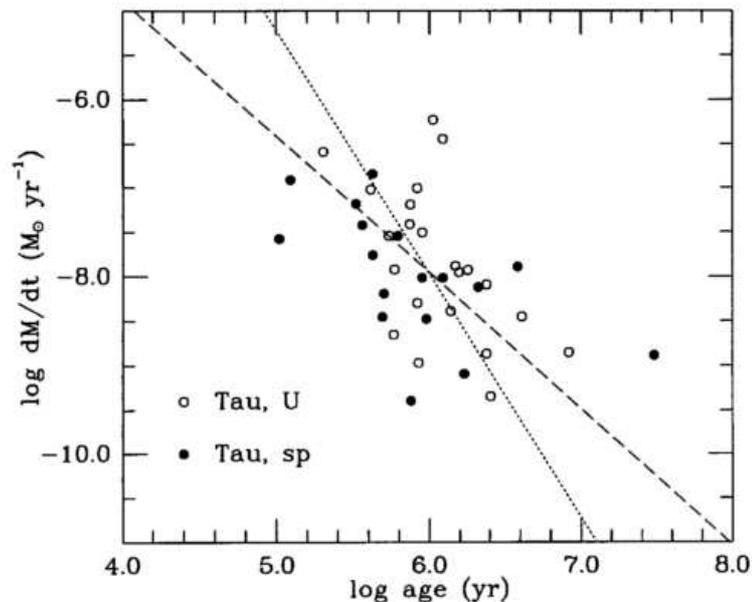


Figura 1.7: Correlação inversa entre a taxa de acreção e a idade de ETT. Os dados correspondem a protoestrelas da região Taurus-Auriga. Os círculos distinguem a técnica observacional empregada (ver Hartmann et al. 1998).

contraste, as recentes descobertas de planetas tipo *hot jupiters*,³ particulares por serem objetos supermassivos e gasosos que orbitam em torno de estrelas a distâncias < 1 UA, sugerem a introdução ou aperfeiçoamento dos mecanismos que regem a evolução dos DP.

Os DP aparecem como uma consequência da conservação de momento angular durante o colapso de uma nuvem que dará origem a uma protoestrela. Os DP se caracterizam por possuir uma ampla distribuição de temperatura, exibindo as mais altas na vizinhança da protoestrela e as mais baixas nas regiões mais distantes e densas. Tal característica os converte em objetos detectáveis em regiões espectrais que vão desde o milimétrico até o infravermelho (mais informação em Williams e Cieza 2011).

Autores como Lada e Wilking (1984) realizaram um estudo, na faixa espectral do infravermelho, de objetos protoestelares em ρ Ophiuchi. Eles demonstraram que há uma relação entre o perfil espectral e a fase evolutiva dos objetos protoestelares. Em um trabalho posterior, Lada (1987) usou a inclinação da distribuição de energia espectral para classificar os estágios evolutivos dos objetos protoestelares. Tal classificação identifica esses objetos em classe 0, I, II e III. A inclinação mencionada é dada pelo índice espectral (α)

$$\alpha = \frac{d \log \nu F(\nu)}{d \log \nu}, \quad (1.6)$$

onde $F(\nu)$ é o fluxo de radiação a uma dada frequência ν , ver figura 1.8.

Com base nos estudos de Lada e Wilking (1984) e Lada (1987), os objetos de classe 0 correspondem a um núcleo protoestelar submerso na nuvem, e caracteriza-se por carecer de emissões tanto no visível quanto no infravermelho próximo. Esta etapa marca o início da acreção do material circundante e tem uma duração $\lesssim 10^4$ anos.

Os objetos de classe I apresentam emissões no infravermelho próximo, com $\alpha > 0.3$ (equação 1.6). As assinaturas espectrais que exibem (figura 1.8) são uma evidência do intenso processo de acreção que caracteriza essa fase. Contudo, esses objetos continuam a ser obscurecidos na região visível do espectro eletromagnético. No final desta etapa, a protoestrela atinge uma idade da ordem de 10^5 anos.

Os objetos de classe II tem $-1.6 < \alpha < -0.3$, e caracterizam-se por apresentar fortes emissões $H\alpha$ e elevados fluxos de radiação UV e raios X, também apresentam assinaturas no infravermelho próximo e médio. No final desta etapa, quando o sistema protoestelar atinge $\sim 1 \times 10^6$ anos, espera-se que a massa do DP represente apenas o 1 % da massa da protoestrela.

Os objetos de classe III, tem $\alpha < -1.6$, e surgem a uma idade entre 10^6 e 10^7 anos. Neste ponto, quase a totalidade da massa do DP foi acretaada ou fotoevaporada pela protoestrela, por essa razão exibe pouca emissão no infravermelho próximo. A fração da massa que permaneceu no DP, que pode ser da ordem de $\sim 5M_J$, encontra-se nos corpos que comporão o nascente sistema planetário (ver Weintraub et al. 2000).

1.2.3 Propriedades dos discos protoplanetários

McCabe, Duchêne e Ghez (2003) apresentaram um dos primeiros trabalhos que permitiram observar um DP em alta resolução. Eles conseguiram revelar a silhueta, através da

³Por exemplo, sendo M_J a massa de Jupiter, os planetas extrasolares podem ter desde $\sim 0.5M_J$ até $12M_J$, com semieixos maiores de ~ 0.06 a 0.4 UA, como é o caso de CoRoT-16-b e HD 114762 b, respectivamente. Valores tomados de <http://exoplanets.org>.

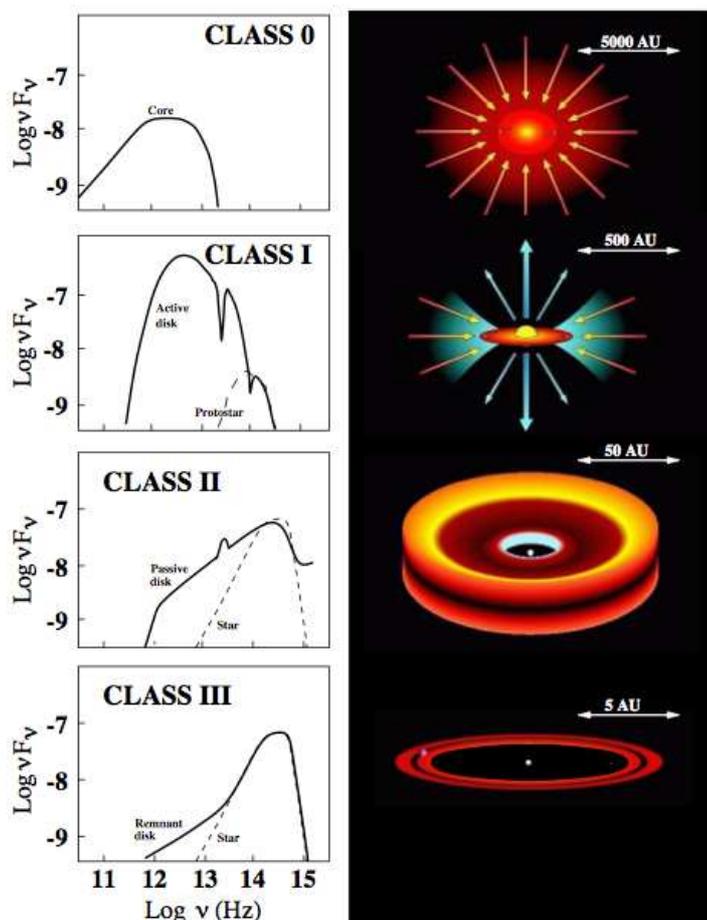


Figura 1.8: Evolução dos objetos protoestelares. Para cada fase evolutiva: classe 0, I, II e III, indicada pelos painéis da direita; é indicada a distribuição de energia espectral (equação 1.6), painéis da esquerda. Figura tomada de Isella (2005).

detecção de emissões no infravermelho médio, do DP que acompanha o sistema binário HK Tau, ver figura 1.9. Nessa região do infravermelho, as emissões estão associadas com processos de espalhamento produzidos pela poeira. Especificamente, eles coletaram emissões em $11.8 \mu\text{m}$ que corresponderiam à emissão de grãos com tamanhos entre 1.5 e $3 \mu\text{m}$. Em contraste, estudos revelam que a Via Láctea exibe uma distribuição de tamanho de poeira entre 0.0001 e $0.1 \mu\text{m}$ (Hirashita e Nozawa 2013), menor do que a detectada para o sistema HK Tau. Essa evidência confirma que a frequência das colisões, entre os componentes dos DP, explica o crescimento dos grãos por mecanismos de coagulação.

McCabe, Duchêne e Ghez (2003) também determinaram, por meio de simulações baseadas no método de Monte Carlo, que os grãos que reproduzem o espalhamento em $11.8 \mu\text{m}$ estão distribuídos, em função da distância à protoestrela central, desde ~ 1 até 70 UA . Barrière-Fouchet et al. (2005) propuseram um modelo da distribuição de poeira ao longo de um DP, que gira em torno de uma protoestrela de $1M_{\odot}$, e cuja massa é de $0.01M_{\odot}$, para o qual o 99 % é composto de gás, H_2 e H , e a porcentagem restante, de poeira. Na figura 1.10 apresentamos a distribuição de grãos de $1 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, 1 cm e 10 cm em um DP

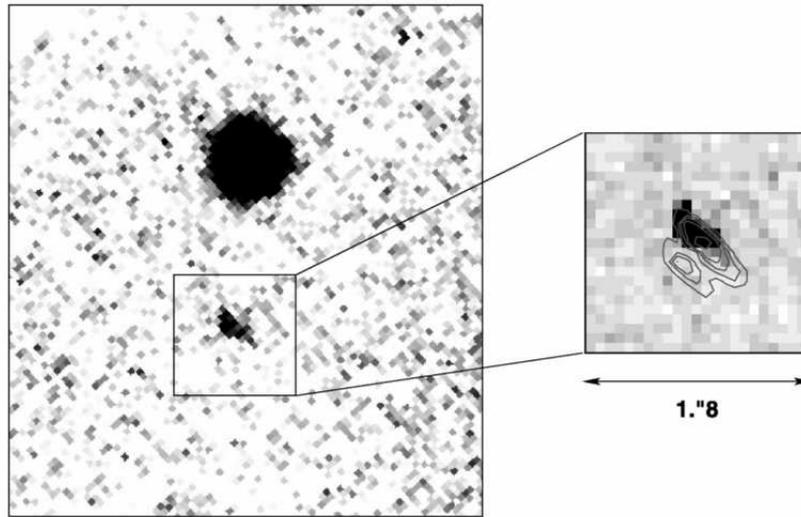


Figura 1.9: Imagem do sistema binário HK Tau obtida na região do infravermelho médio ($11.8 \mu\text{m}$). A região de aumento (zoom) corresponde a um DP em torno da estrela HK TauB (ver McCabe, Duchêne e Ghez 2003).

de raio e altura de 200 e 40 UA, respectivamente. Nessa figura podemos ver que os grãos da ordem dos μm estão espalhados ao longo do disco e possuem densidades altas (entre 10^{-14} e $10^{-13} \text{g cm}^{-3}$). Em contraposição, os grãos de tamanhos maiores se acentuam no

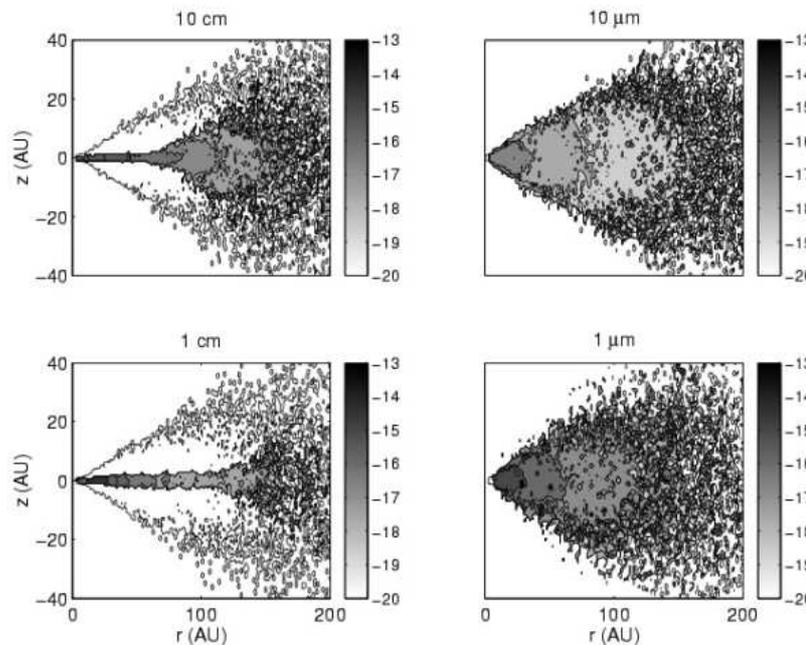


Figura 1.10: Modelo da distribuição de poeira, com raio $100 \mu\text{m} \lesssim a \lesssim 10 \text{cm}$, em um DP em torno de uma estrela de $1 M_{\odot}$. O gradiente indica a densidade da poeira em g cm^{-3} . (ver Barrière-Fouchet et al. 2005).

meio-plano do DP, onde exibem densidades da ordem de 10^{-14} g cm $^{-3}$. A respeito da distribuição do gás, Barrière-Fouchet et al. (2005) explicam que a distribuição da poeira de menor tamanho (≤ 10 μm) pode ser um marcador do gás; pois a dinâmica do gás e da poeira, nessa ordem de tamanho, exibe um acoplamento maior em comparação com a poeira de tamanhos $\gtrsim 100$ μm .

1.2.4 A massa do disco

Uma alta porcentagem da massa da nuvem é acretaada ou fotoevaporada pela protoestrela, de modo que só uma pequena fração da massa original constitui o disco circunstelar. Em termos observacionais, derivar a massa dos DP é uma tarefa difícil. Como mencionamos anteriormente, o componente principal é o hidrogênio molecular, que é praticamente indetectável pela ausência de momento dipolar. Por outro lado, a avaliação indireta por meio da poeira pode conduzir a erros associados a processos de espalhamento (Hartmann 2008). Contudo, estudos demonstram que a emissão térmica da poeira nas regiões milimétrica e submilimétrica são relativamente transparentes e apresentam uma relação proporcional à massa dos DP. Hildebrand (1983) encontrou uma forma aproximada de estimar a massa de DP (M_d), porém, considerando que são opticamente finos ($\tau \ll 1$) e isotérmicos. A expressão para determinar M_d é

$$M_d = \frac{4}{3} \left[\frac{d^2 F_\nu}{B_\nu(T)} \right] \left[\frac{a}{Q(\nu)} \right] \rho, \quad (1.7)$$

onde d é a distância; F_ν é a densidade do fluxo; $B_\nu(T)$ é a função de Planck, a uma dada temperatura T ; a , $Q(\nu)$ e ρ são o tamanho, emissividade e densidade da poeira, respectivamente. Com o objetivo de introduzir na equação (1.7) a dependência da frequência com a opacidade do meio, autores como Beckwith et al. (1990) definem κ_ν como uma lei de potências: $\kappa_\nu \propto \nu^\beta$; onde β é um índice que, para uma dada frequência, depende da composição e da distribuição de tamanho dos grãos.

Beckwith et al. (1990) estimaram a massa dos DP de 86 protoestrelas pertencentes à nuvem escura Taurus-Auriga. Eles encontraram que um pouco mais da metade dos objetos observados possuem DP, cujas massas estão compreendidas entre 0.001 e $1M_\odot$. Na figura 1.11 apresentamos o histograma da distribuição das massas dos DP, segundo Beckwith et al. (1990).

1.2.5 A estrutura do disco

No transcurso da evolução dos DP, propriedades como a taxa de acreção, fotoevaporação, turbulência e viscosidade, determinam a sua estrutura. O panorama global é supor o equilíbrio entre as forças que induzem a acreção e as que transferem momento angular ao disco, essa última induz um torque na coordenada radial que provoca a rotação do disco (para mais informação, ver Dullemond e Dominik 2004).

Os discos podem-se estender a distâncias maiores que 100 UA, e podem conter várias estruturas. Autores como Dullemond et al. (2007) estudaram, através de modelos de transferência radiativa, a relação entre a distribuição espectral que um determinado DP exibe e a sua geometria. Na figura 1.12 mostramos o resultado publicado por esses autores, onde a linha cinza representa o espectro da protoestrela, que se encontra compreendido entre ~ 0.1 e 7 μm . As outras linhas representam a emissão dos DP segundo a geometria.

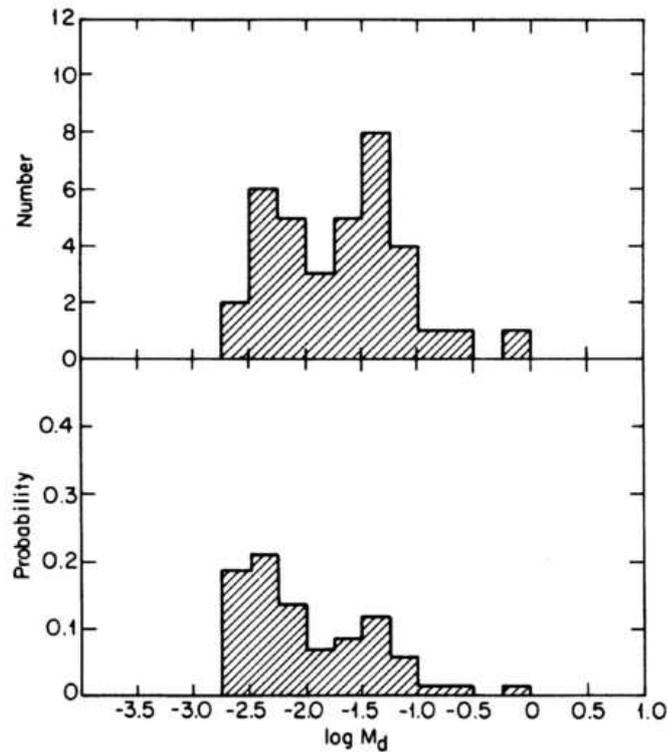


Figura 1.11: Histograma da distribuição da massa de DP (M_d) de uma amostra de objetos protoestelares pertencente à nuvem escura Touro-Auriga. Painel superior, histograma da distribuição de massa, expressada em $\log M_d$; painel inferior, probabilidade subjacente determinada a partir da função de luminosidade dos objetos da amostra (ver Beckwith et al. 1990).

Podemos notar que os perfis espectrais (a) e (b) são semelhantes, pois a curva de emissão

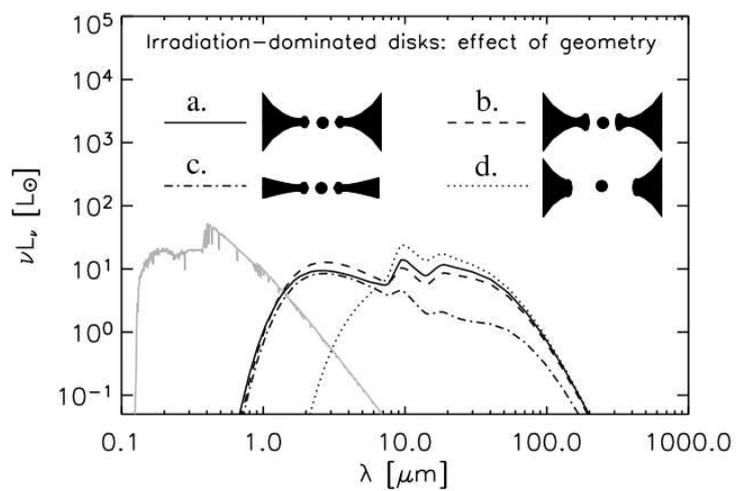


Figura 1.12: Espectros sintéticos de discos protoplanetários de diferentes geometrias (a, b, c e d.). A linha cinza é o espectro da protoestrela (ver Dullemond et al. 2007).

começa e acaba em ~ 0.7 e $200 \mu\text{m}$, ambos apresentam um pico em $\sim 11 \mu\text{m}$ e a queda das curvas possui inclinações semelhantes, tais espectros correspondem a discos que possuem o anel interno à mesma distância. A diferença entre as estruturas (a) e (b) recai na altura maior do anel interno indicado em (b).

Os espectros dos DP (c) e (d), da figura 1.12, mostram notáveis diferenças. O disco (c), para $\lambda \gtrsim 10 \mu\text{m}$, apresenta uma queda abrupta na curva de emissão; tal comportamento se deve a sua pequena extensão em altura. O espectro do disco (d) apresenta um deslocamento no início da curva de emissão, que a diferença dos outros espectros, começa em $\sim 2 \mu\text{m}$, isto pode dever-se ao raio interno (R_{in}) ser dez vezes maior. R_{in} se calcula usando

$$R_{in} = R_{\star} \left(\frac{T_{\star}}{T_s} \right)^2,$$

onde R_{\star} e T_{\star} são o raio e temperatura da protoestrela, respectivamente, e T_s é a temperatura de sublimação da poeira ($\lesssim 1500$ K). Os discos tipo (d), talvez os mais raros, foram observados por Andrews et al. (2009) em Ophiuchus, que estimaram valores de R_{in} entre 20 e 40 UA.

Sobre o raio e altura dos DP, Andrews et al. (2009) e (2010) realizaram uma caracterização de discos na região de formação estelar Ophiuchus. Na figura 1.13, apresentamos a distribuição de massas, raio e altura dos DP que esses autores determinaram. Podemos observar que a distribuição de massas está entre 0.004 a $0.143 M_{\odot}$, a distribuição de raios entre ~ 15 a 200 UA e a distribuição de alturas (para um raio de 100 UA) de ~ 0 a 20 UA.

1.2.6 O impacto da radiação nos discos

Os fótons de raios X, radiação UV e partículas carregadas (elétrons e íons) emitidos pela protoestrela ou provenientes do MI são fontes de energia que afetam a estrutura e composição dos DP. Nas regiões mais próximas à protoestrela e nas camadas superficiais do disco, fótons e partículas carregadas excitam e ionizam o material presente. Essa parte do disco é conhecida como região de fotodissociação ou região dominada por fótons (PDR). Nas regiões mais densas e distantes, as moléculas permanecem em seu estado neutro e

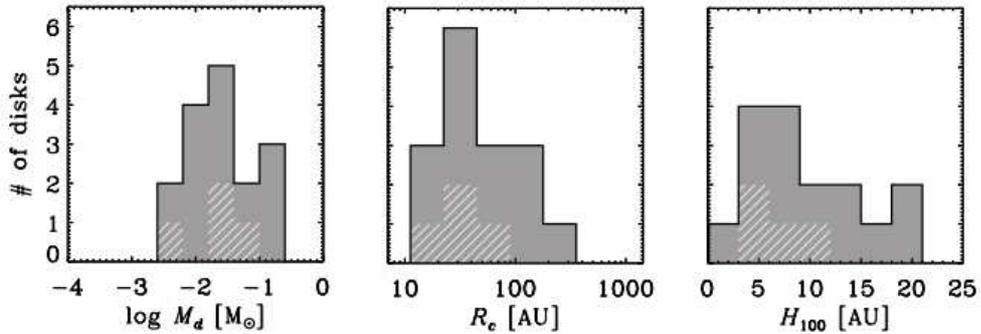


Figura 1.13: Histogramas da distribuição de massa (M_d), raio (R_c) e altura (H) de DP da região de formação estelar Ophiúco. Os histogramas hachurados representam a contribuição dos DP com cavidades internas grandes (ver Andrews et al. 2009).

participam de uma química, tanto na fase gasosa quanto na fase condensada, bastante ativa.

A fotoevaporação é um processo que afeta consideravelmente a dinâmica do disco, os principais agentes que a produzem são a radiação UV e os raios X. A fotoevaporação começa pela irradiação, por fótons com energias $\gtrsim 15$ eV, das camadas mais internas compostas principalmente de H_2 . Essa interação gera uma “frente” ionizada (plasma) que arrasta consigo os materiais que encontra no caminho. As elevadas temperaturas das camadas mais internas, que são da ordem de 10^3 K, intensificam o processo de fotoevaporação, pois injetam energia cinética nas frentes de choque. Os raios X contribuem consideravelmente com o processo, pois através do aquecimento Coulombiano podem elevar a temperatura do gás até 5000 K (mais informação em Miotello et al. 2012).

Estrelas T Tauri possuem luminosidades em raios X (L_X) e no UV distante (L_{UV}) da ordem de 10^{30} e 10^{31} erg s^{-1} , respectivamente (Meijerink et al. 2012). A fonte principal de raios X é o processo *Bremsstrahlung* gerado pela acreção do gás e da poeira do disco; já a fonte de radiação UV provém principalmente da protoestrela, e uma pequena fração do processo de acreção (Aresu et al. 2011). Os dois tipos de radiação são suscetíveis de sofrer extinção. No caso dos raios X, a extinção é causada pelo espalhamento Compton dos fótons pelo hidrogênio. No caso da radiação UV, a extinção é causada pelos processos de absorção, reemissão e espalhamento da poeira.

Walsh et al. (2012) desenvolveram um modelo do fluxo de raios X e UV em DP, para o qual, considerando uma massa de $M_\star = 0.5M_\odot$, $R_\star = 2R_\odot$, $T_{eff} = 4000$ K, $\dot{M}_\star = 10^{-8} M_\odot \text{ yr}^{-1}$ e luminosidades da ordem das mencionadas acima, eles determinaram os perfis radiativos em função da distância à protoestrela (ver figura 1.14). Os fótons de raios X, por possuírem baixos valores de seção de choque de absorção em comparação com os fótons UV, atingem distâncias maiores dentro do DP.

Levando em consideração esse resultado, como veremos mais adiante, é de se esperar que exista uma química rica estimulada por raios X nas regiões de formação de gelos moleculares, que correspondem àquelas onde o fluxo UV sofre maior atenuação, mostrada pela região preta da figura 1.14(a).

1.2.7 A química no disco

Os discos apresentam uma química rica e complexa, cujos ingredientes principais são o gás, a poeira e o campo de radiação. A temperatura e a densidade são os “temperos” que determinam as propriedades físico-químicas das moléculas formadas.

Nas regiões mais próximas à estrela central, o elevado fluxo de fótons e as altas temperaturas estimulam reações de fotoionização e fotodissociação. Em contraste, nas regiões mais afastadas, ao longo do plano médio do DP, onde as temperaturas se aproximam do zero absoluto, as moléculas condensam-se sobre a superfície dos grãos de poeira e experimentam reações na fase condensada, que podem ser estimuladas pela radiação ou, por tênues mudanças na temperatura dos mantos congelados. A química que acontece nessas regiões é complexa, e a superfície dos grãos cumpre a função de catalizador, de modo que diminui a barreira energética das reações químicas. A química na fase condensada é responsável, em grande parte, pelo enriquecimento químico dos DP, pois as moléculas formadas nos

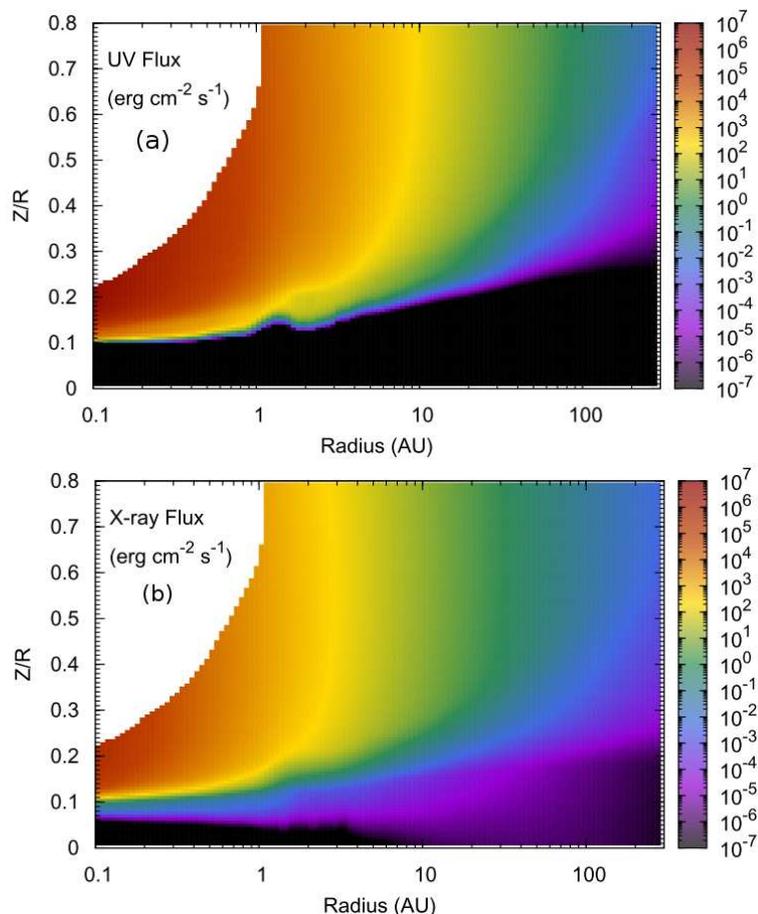


Figura 1.14: Gradiente do fluxo de (a) radiação UV e de (b) raios X em DP em função da distância à estrela central. O gradiente indica o fluxo em $\text{erg cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ (ver Walsh et al. 2012).

gelos são injetadas à fase gasosa por processos de fotodessorção ou dessorção térmica.

A respeito da poeira, que constitui $\sim 0.1\%$ da massa do DP (Barrière-Fouchet et al. 2005), na tabela 1.4 apresentamos os resultados reportados por Oliveira et al. (2011), que, através do telescópio *Spitzer*, analisaram uma amostra de 139 discos. Eles detectaram uma série de linhas de emissão de minerais em duas componentes de excitação, denominadas “fria” e “quente”, associadas com emissões acima e abaixo de $10 \mu\text{m}$, respectivamente.

A respeito do estoque molecular, na região de formação planetária ($\lesssim 20 \text{UA}$), estudos revelam a presença de CO, CN, HCN, DCN, HNC, H_2CO , C_2H , CS, HCO^+ , H^{13}CO^+ , DCO^+ e N_2H^+ (Henning e Semenov 2008; Bergin 2009). As abundâncias nessa região dependem fortemente do campo de radiação.

Na região de formação de gelos tem sido detectadas moléculas como CO, CO_2 , NH_3 , CH_2 , H_2CO , HCOOH e CH_3OH , cujas abundâncias relativas correspondem a 10% da abundância da água (Henning e Semenov 2008). Em um trabalho recente, Mandell et al. (2012) detectaram, na faixa espectral do infravermelho próximo, assinaturas de HCN, H_2O e OH em três discos protoplanetários. Em outros trabalhos, autores como Thi, Zadelhoff e

Tabela 1.4: Composição mineralógica média de DP em diferentes regiões de formação estelar (ver Oliveira et al. 2011).

Região	Olivina e Piroxeno (%) (Mg,Fe) ₂ SiO ₄ [†]	Silicatos (%) Si _x O _y [†]	Forsterita (%) Mg ₂ SiO ₄ [†]	Enstatita (%) MgSiO ₃ [†]
Componente quente				
Serpens	81.3	7.8	5.8	5.2
Touro	79.4	9.6	4.4	6.5
Upper Scorpius	89.7	3.5	2.6	4.1
η Chamaeleontis	75	7.8	6.8	10.3
Componente fria				
Serpens	68	14.4	9.5	8
Touro	64.7	21.3	8.6	5.3

[†] Fórmulas químicas gerais, não representam estritamente as moléculas detectadas.

Dishoeck (2004) derivaram a abundância de moléculas voláteis como HCO⁺, HCN e HNC em vários sistemas protoplanetários. Na tabela 1.5 resumimos seus resultados.

A respeito da relação entre a química do disco e o tipo espectral das ETT, Pontoppidan et al. (2010), através de um levantamento na faixa do infravermelho, analisaram uma amostra de protoestrelas desde o tipo espectral B até o M. Na figura 1.15 apresentamos o resultado relatado por esses autores, onde se mostra um histograma da detecção de voláteis como H₂O, HCN e C₂H₂ para DP em função do tipo espectral da protoestrela hospedeira. Esses autores concluem que protoestrelas de tipo A e B carecem de linhas de emissão de voláteis. Para protoestrelas de tipo G, K e M, observa-se o comportamento contrário. Tais resultados nos dá uma idéia sobre a sensibilidade química dos DP em função dos processos energéticos da protoestrela.

Na figura 1.16 apresentamos um diagrama físico-químico de discos protoplanetários. A opacidade e o tamanho dos sistemas protoplanetários os convertem em objetos difíceis de observar. Convencionalmente, as regiões mais quentes e menos densas são observadas na faixa do infravermelho médio e longínquo. Em contraste, as regiões mais densas e frias, próximas ao plano médio do disco, podem ser melhor estudadas na região submilimétrica e milimétrica do espectro eletromagnético (ver Takami et al. 2013). Devido ao fluxo radiativo e à ampla distribuição de temperaturas e densidades dos DP, esses objetos se

Tabela 1.5: Abundâncias moleculares, relativas a H₂, em DP (ver Thi, Zadelhoff e van Dishoeck 2004).

Molécula	LkCa15	TW Hya	HD 163296	MWC 480	DM Tau
HCO ⁺	5.6×10^{-12}	2.2×10^{-11}	7.8×10^{-12}	1×10^{-10}	7.4×10^{-10}
HCN	3.1×10^{-11}	1.6×10^{-11}	$< 9.1 \times 10^{-12}$	$< 1.1 \times 10^{-11}$	4.9×10^{-10}
H ₂ CO	4.1×10^{-11}	$< 1.4 \times 10^{-12}$	$< 1 \times 10^{-11}$	$< 1.4 \times 10^{-11}$	2.4×10^{-10}
CH ₃ OH	$< 3.7 \times 10^{-10}$	$< 1.9 \times 10^{-11}$	$< 1.5 \times 10^{-10}$	$< 2 \times 10^{-9}$	
N ₂ H ⁺	$< 2.3 \times 10^{-11}$	$< 1.8 \times 10^{-11}$...	$< 1.5 \times 10^{-11}$	$< 5 \times 10^{-9}$
HNC	...	$< 2.6 \times 10^{-12}$	1.5×10^{-10}
CS	$< 8.5 \times 10^{-11}$	2.4×10^{-10}
SO	...	$< 4.1 \times 10^{-11}$

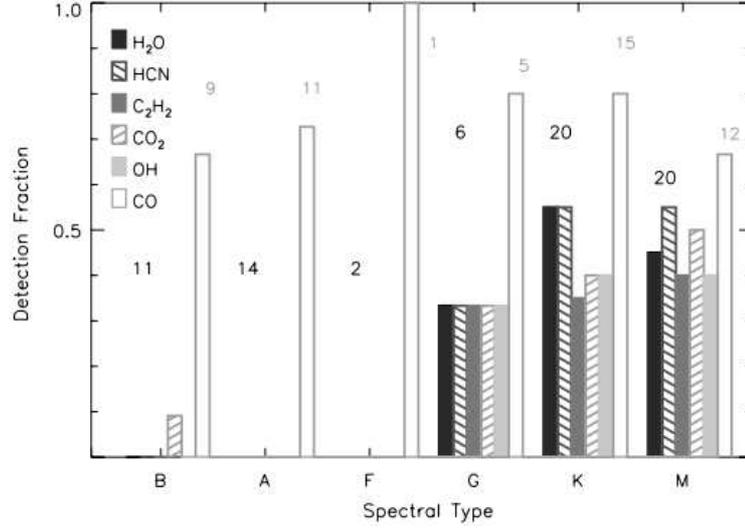


Figura 1.15: Abundância de voláteis em DP em função do tipo espectral da protoestrela hospedeira, os quais, são indicados no eixo das abscissas e através dos números acima dos histogramas. Protoestrelas que emitem um intenso campo de radiação, as de tipo espectral B, A e F, não apresentam assinaturas de moléculas voláteis nos discos (ver Pontoppidan et al. 2010).

dividem em três regiões, a saber: (1) região próxima ao plano do disco, onde, pelas baixas temperaturas se condensam moléculas sobre a superfície dos grãos, formando mantos de gelo; (2) a região intermediária, caracterizada por ser quente ($\gtrsim 150$ K) e pela abundância de moléculas na fase gasosa; (3) a região superior, que se encontra dominada por fótons provenientes tanto da protoestrela como do MI; nessa última região abundam íons atômicos e moleculares.

Considerando um modelo com $M_{\star} = 0.5M_{\odot}$, $R_{\star} = 0.5R_{\odot}$, $\dot{M}_{\star} = 10^{-8}M_{\odot} \text{ yr}^{-1}$ e $T_{eff} = 4000$ K, e que a distância a um certo ponto do DP está dada por $r = (z^2 + R^2)^{1/2}$, onde z e R são a altura e o raio, respectivamente, revisaremos brevemente as regiões do disco com base no trabalho de Fogel et al. (2011).

- i. Plano do DP, *cold midplane*: região compreendida em distâncias $z \lesssim 50$ UA. Pelas baixas temperaturas ($\lesssim 80$ K), voláteis como CO, CO₂, H₂O, C₂H₂ e HCN ao entrarem em contato térmico com a superfície dos grãos condensam, formando mantos de gelo, cujo componente principal é H₂O. Por outro lado, as altas densidades somadas às forças de arraste que sofrem o gás e a poeira, provocam a sedimentação de partículas no plano do DP, de modo que, dependendo do grau de turbulência e da atividade magnética, pequenos corpos e planetésimos se formam (Carballido, Fromang e Papaloizou 2006);
- ii. Região intermediária, *warm molecular layer*: região do disco compreendida entre $50 \lesssim z(\text{UA}) \lesssim 150$. Esta região apresenta temperaturas acima de 150 K. Modelos mostram que a temperatura é mais suscetível a mudar com a altura do que com o raio. Acredita-se que, por processos térmicos e de turbulência, uma fração dos gelos presentes no plano médio são dessorvidos, enriquecendo a fase gasosa da região intermediária. Por outro lado, altas densidades colunares blindam esta região da

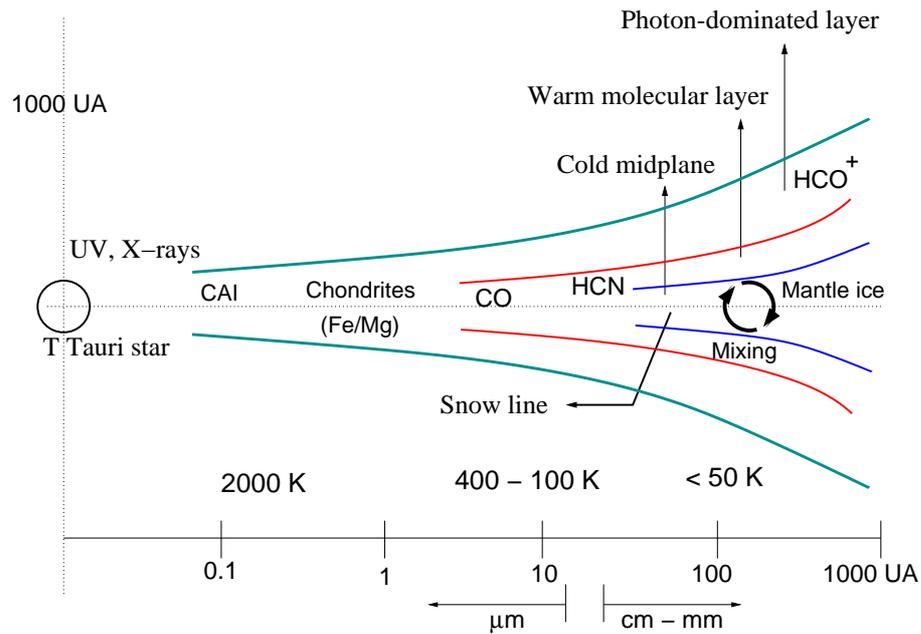


Figura 1.16: Diagrama físico-químico de discos protoplanetários. Na figura podemos observar as camadas onde se encontram os gelos (*cold midplane*), a camada onde se encontram as moléculas na fase gasosa (*warm molecular layer*) e a camada onde se encontram os íons (*photon-dominated layer*). Figura baseada nas publicações Fogel et al. 2011 e Takami et al. 2013.

radiação UV e raios X, de modo que as espécies químicas se encontram em seu estado neutro. As moléculas que normalmente se detectam nestas regiões são HCN, CN, CS, H_2CO e HNC (Aikawa et al. 2002);

- iii. Região superior, *photon-dominated layer*: abarca a camada superior dos DP. Por essa razão, tal região está exposta tanto à radiação proveniente da estrela quanto à interestelar, de modo que os componentes principais são íons atômicos e moleculares, como o C^+ e HCO^+ .

1.3 Jatos protoestelares

Os jatos protoestelares (a partir daqui JP) são grandes extensões de gás e poeira impulsionados a altas velocidades pelas protoestrelas, de modo que penetram a nebulosa circundante produzindo fortes ondas de choque que aquecem o gás tornando-o brilhante. Esses objetos são governados por processos térmicos e radiativos que o enriquecem de múltiplas condições de excitação, de modo que é comum detectar, desde a faixa espectral do rádio até o ultravioleta, material atômico, molecular e ionizado (mais informação em Bachiller et al. 1996).

Os JP podem estar presentes em protoestrelas de diferente massa. Com respeito à estrutura, os mais estudados são os bipolares. Dois desses foram alvo do nosso trabalho: L1157 e Cepheus E. Não obstante, há evidências de JP monopolares e multipolares. Na figura 1.17, mostramos dois exemplos. Kwok et al. (2010) identificaram, através de observações no infravermelho próximo, a presença de múltiplas estruturas bipolares, conectadas através de barras equatoriais, que atravessam a nebulosa planetária NGC 6072. Fernández-López et al. (2013) detectaram, nas faixas milimétrica e no infravermelho distante, estruturas monopolares na direção de IRAS 18692-2048.

Entre outras propriedades dos JP, encontramos que podem conduzir gases em velocidades que vão desde ~ 5 a 20 km s^{-1} ; que a extensão dos lóbulos pode ir de ~ 0.1 até 5 pc ; que a energia que transferem pode atingir até 10^{48} erg; e que possuem uma idade da ordem de 10^4 anos (ver Bachiller et al. 2001).

1.3.1 O disco e os jatos

Os DP e os JP são objetos que acompanham a evolução das protoestrelas. Devido a isto, vários autores já abordaram a relação entre tais estruturas, não obstante, a discussão permanece aberta devido à física complexa que rege ambos os fenômenos. Na figura 1.18

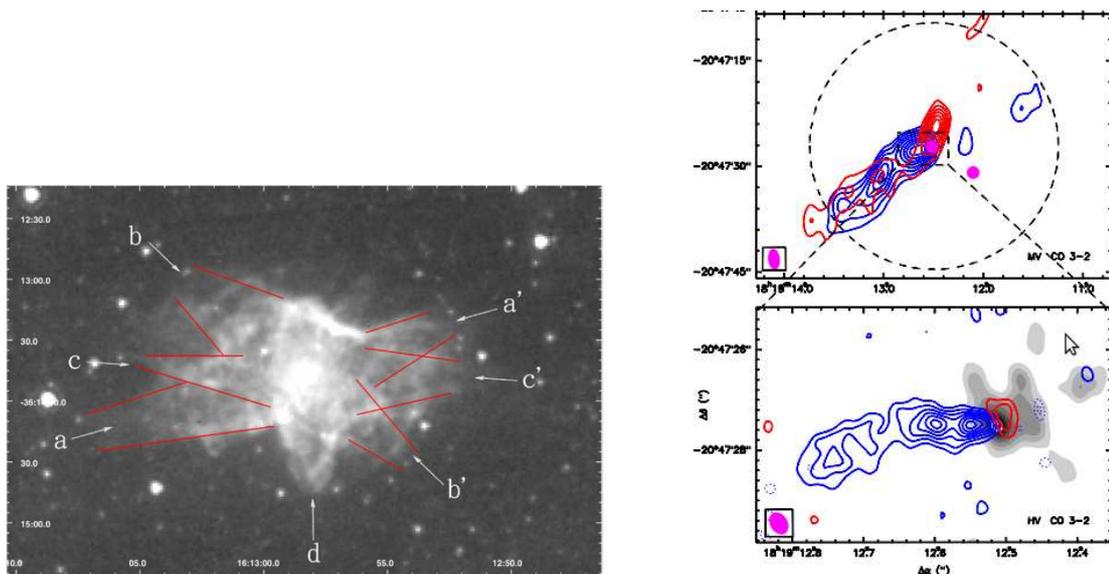


Figura 1.17: Figura da esquerda, jatos multipolares em NGC 6072 (Kwok et al. 2010). Figura da direita, jato monopolar em IRAS 18692-2048 (Fernández-López et al. 2013).

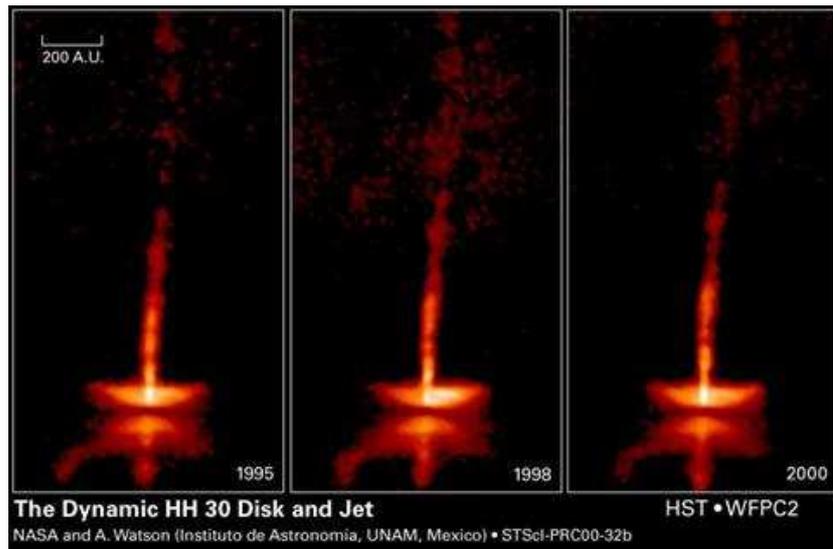


Figura 1.18: Jatos bipolares no sistema protoestelar HH 30. A diferença nas imagens, tomadas em uma sequência de cinco anos através do telescópio espacial *Hubble*, revela a elevada atividade dos jatos. Crédito: NASA, Alan Watson (*Universidad Nacional Autónoma de México*).

mostramos o sistema protoplanetário HH 30, onde podemos ver a presença de um DP e de jatos bipolares. Cabrit e André (1991) realizaram um dos primeiros levantamentos que evidenciaram a conexão entre os JP e os DP. Eles identificaram, em uma amostra de objetos protoestelares na direção de δ Ophiuchi, um excesso de emissão nos objetos que tinham discos bem estabelecidos, de modo que atribuíram tal excesso à presença de jatos bipolares. Sobre a formação dos JP, autores já sugeriam, na década de oitenta, que os ventos protoestelares não eram suficientemente energéticos para impulsionar gases a distâncias de até 1 pc. Em contraste, a formação e acreção do disco teria a capacidade de empurrar os gases ao liberar momentum nas direções bipolares das protoestrelas (Hartmann e MacGregor 1982). Além disso, em um cenário onde os ventos fossem os únicos responsáveis pelos jatos, era de se esperar elevadas quantidades de material ionizado nos JP. Ao invés disso, estudos demonstram que os JP contêm espécies químicas originárias dos DP (ver Koenigl e Ruden 1993).

Em um trabalho recente, Curtis et al. (2010) realizaram um estudo concludente sobre a conexão entre DP e JP. Eles estudaram a dinâmica de jatos bipolares em objetos classe 0 e classe I. Eles encontraram que a velocidade, extensão, massa, momentum e energia de JP impulsionados por protoestrelas classe 0 é maior (tabela 1.6).

Como mencionamos na subseção (1.2.2), devido ao fato de que a taxa de acreção diminui com a evolução das protoestrelas, é de se esperar que os objetos protoestelares classe 0 gerem jatos protoestelares dinamicamente mais ativos. Logo, os resultados de Curtis et al. (2010) confirmam a conexão “simbiótica” entre os discos e os jatos nos sistemas protoplanetários.

Tabela 1.6: Propriedades de jatos moleculares conduzidos por objetos protoestelares classe 0 e I (mais informação em Curtis et al. 2010).

Propriedade	Objeto classe 0	Objeto classe I
Massa (M_{\odot})	0.09	0.06
Velocidade (km s^{-1})	18	12
Extensão (arcsec)	140	80
Energia (10^{37} J)	1.4	0.1
Momentum ($M_{\odot} \text{ km s}^{-1}$)	0.7	0.1

1.3.2 Evolução dos jatos

Machida e Hokosawa (2013) fizeram um modelo da evolução de um JP durante a passagem da protoestrela pelas classes 0, I e II. Não obstante, como no trabalho observacional de Curtis et al. (2010), esses autores focalizaram principalmente na transição da classe 0 a I, pois estima-se que nessa passagem o DP ainda conserve $\sim 50\%$ da massa inicial; enquanto que na transição de classe I para II, o disco só retém $\sim 10\%$ da massa inicial. Na figura 1.19 mostramos o modelo desenvolvido por Machida e Hokosawa (2013).

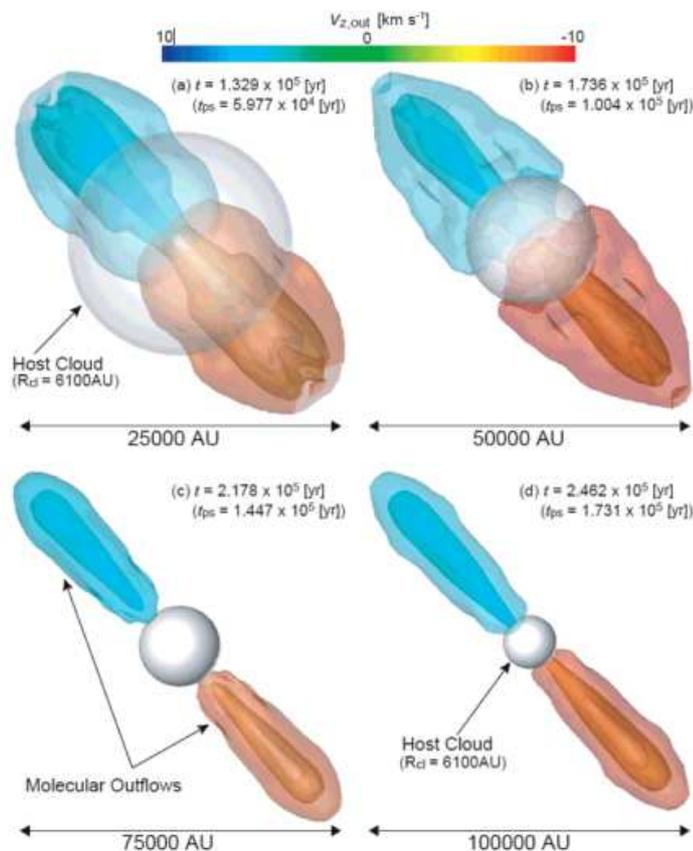


Figura 1.19: Modelo da evolução de um JP formado pelo colapso e acreção de uma nuvem de 12000 UA de extensão. As fases evolutivas são indicadas segundo a ordem dos painéis (a), (b), (c) e (d) (Machida e Hokosawa 2013).

Na simulação, os autores citados consideraram uma protoestrela de $1 M_{\odot}$ e uma nuvem hospedeira da ordem de 10^4 UA, esfera cinza da figura 1.19a. Parâmetros como a intensidade do campo magnético, velocidade angular do gás e energia rotacional, térmica e magnética foram considerados. A figura 1.19a, que corresponde a um sistema de $\sim 10^5$ anos, já exibe jatos bipolares que superam em tamanho a nuvem hospedeira. Porém, os jatos só entram em cena, com um tamanho dez vezes menor que a nuvem, aproximadamente 9×10^4 anos após o colapso. Nas figuras 1.19b, c e d, podemos notar que o tamanho dos lóbulos pode ser de até 5 vezes o raio da nuvem. O grau de colimação, por fenômenos magnetohidrodinâmicos, também aumenta.

Somado a isto, em um trabalho recente, Offner e Arce (2014) encontraram o que poderia ser uma estrutura monopolar em uma das fases evolutivas dos JP. Eles desenvolveram um modelo similar ao apresentado em Machida e Hikosawa (2013), onde partindo de uma nuvem de $4 M_{\odot}$, simularam a evolução dos jatos conduzidos por uma protoestrela de baixa massa (ver figura 1.20). Eles encontraram que os jatos surgem em uma idade similar à obtida por Machida e Hikosawa (2013), 10^4 anos, porém, chama a atenção que a evolução começa com o estabelecimento de um jato monopolar, cuja fase poderia ter uma duração da ordem de dezenas de milhares de anos (gráfico para $t = 0.2$ Myr). Os autores explicam que a morfologia dos jatos pode ver-se afetada pelo gás circundante.

Nas seções seguintes, descreveremos os jatos bipolares conduzidos pelas protoestrelas

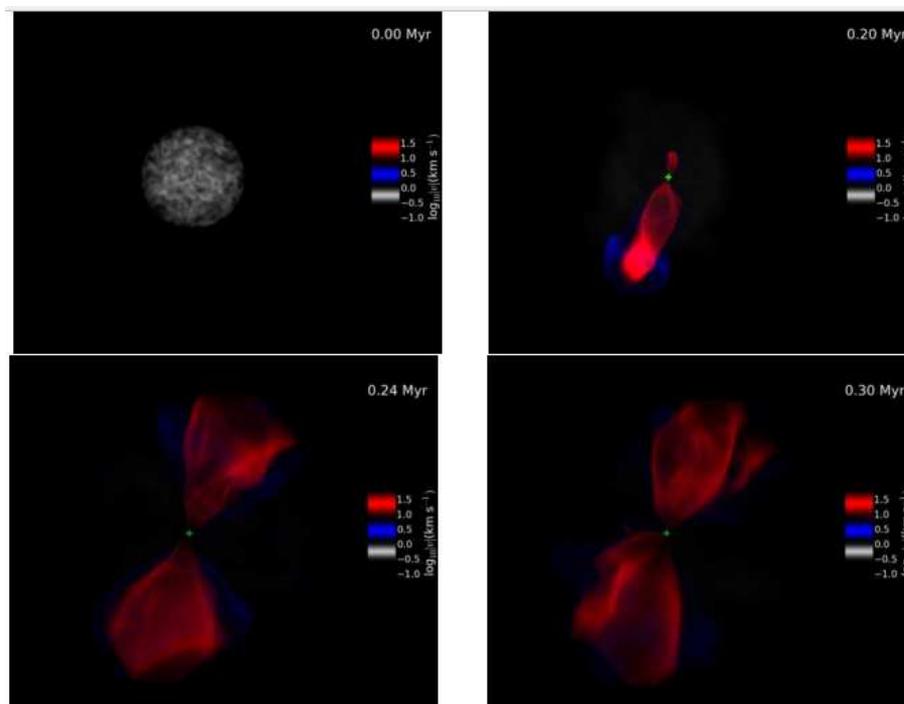


Figura 1.20: Simulação do colapso de uma nuvem que conduz à formação de um objeto protoestelar, indicado pelo ponto verde, e um jato bipolar. A sequência evolutiva é indicada pelos painéis que representam o tempo em 0.0, 0.2, 0.24 e 0.3 Myr (ver Offer & Arce 2014).

L1157-mm e Cep E-mm, pois parte desta tese foi dedicada à procura de moléculas prebióticas nesses objetos.

1.3.3 Jatos bipolares em L1157

L1157 é uma nuvem escura que abriga a protoestrela de classe 0 L1157-mm, cuja massa e luminosidade são $M_* \sim 1M_\odot$ e $L_* \sim 4L_\odot$, respectivamente. O objeto se encontra na constelação de Cepheus a uma distância de ~ 250 pc. Na figura 1.21 apresentamos o mapa do sistema protoestelar, onde podemos ver a protoestrela na região central e os jatos estendidos, inclinados e altamente colimados ao longo dos hemisférios norte e sul. A extensão dos JP é de ~ 0.6 pc (Bachiller et al. 2001).

A protoestrela L1157-mm surgiu do colapso gravitacional da nuvem L1157. Devido à acreção da matéria do disco circunstelar, irromperam jatos ao longo dos polos de L1157-mm como um mecanismo de redistribuição de momento angular (ver Bjerkeli et al. 2009). Bachiller et al. (2001) analisaram a dinâmica de ambos os jatos através de emissões milimétricas do gás CO. Eles encontraram que, apesar do jato do norte (em diante JN) ter

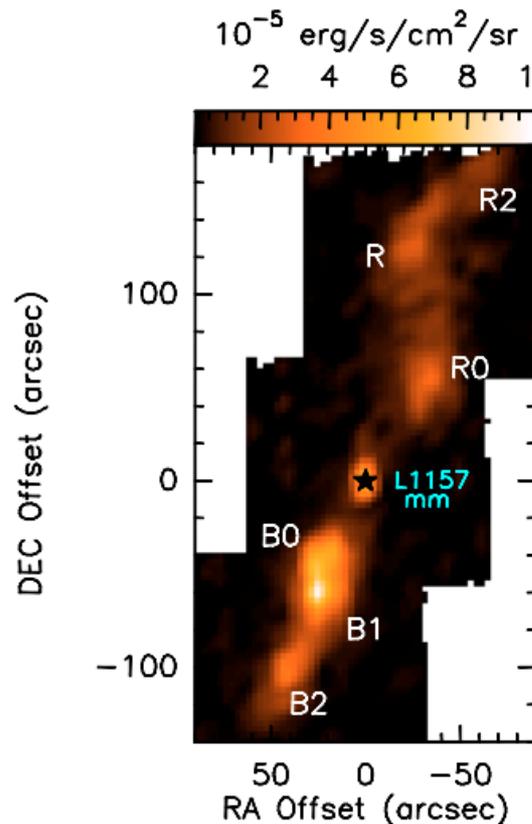


Figura 1.21: Mapa da região L1157 (~ 250 pc) realizado a partir da detecção de H_2O em $179 \mu\text{m}$. Na região central se observa a protoestrela L1157-mm, que conduz um jato bipolar inclinado. No jato molecular do norte, podemos ver as regiões R0, R e R2. No jato molecular do sul, podemos observar as regiões de choque B0, B1 e B2, onde claramente se observa que a região B1 é a mais brilhante do sistema (ver Nisini et al. 2010).

uma maior extensão, o jato do sul (em diante JS) é dinâmica e fisicamente mais ativo. Por exemplo, eles determinaram as seguintes razões entre a massa, momentum (P) e energia de duas regiões de choque presentes no JN e JS: $M_{JS}/M_{JN} \approx 1.8$, $P_{JS}/P_{JN} \approx 1.2$ e $E_{JS}/E_{JN} \approx 20$. A análise da densidade de hidrogênio molecular relatada por Bjerkeli et al. (2009), também indica que o JS é mais denso do que o JN. Esses autores encontraram que $n_{JS}(\text{H}_2)/n_{JN}(\text{H}_2) \approx 2$. O JS também é quimicamente mais ativo. Uma evidência disso é o elevado número de linhas de emissão de moléculas como CO, SiO, H₂, NH₃ e CH₃OH (Mikami et al. 1992; Davis e Eisloeffel 1992; Tafalla e Bachiller 1995; Bachiller et al. 1995).

Nisini et al. (2007) concluíram que o brilho do JS, devido a emissões moleculares, é superior ao brilho do JN. Esses autores também identificaram que ao longo desse jato há uma estratificação química e um gradiente de brilho, cujo ápice é atingido na região chamada de L1157-B1 (em diante, B1; da mesma forma, L1157-B2 será B2). Os resultados reportados em Nisini et al. (2010), onde a região L1157 foi mapeada através da emissão de H₂O em 179 μm , ajuda a visualizar o anteriormente dito, onde podemos ver que o JS é mais brilhante, principalmente, na região B1 (ver figura 1.21).

Bachiller et al. (2001) determinaram que no percurso de B0 a B2 (ver figura 1.21), a densidade de H₂ e a temperatura aumentam de 3 a $6 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ e de 40 a 80 K, respectivamente. Eles também identificaram um gradiente de abundância química, através do estudo de CN e HCO⁺, ao longo do percurso mencionado.

Em um trabalho recente, Benedettini et al. (2013) focalizaram na região B1 e, através de um levantamento de alta resolução espacial, encontraram que B1 poderia estar composta de várias sub-regiões, onde, por exemplo, voláteis como o HC₃N e H₂CO exibem uma tênue estratificação em abundância.

Lefloch et al. (2012) propuseram um método para estudar as condições de excitação de JP. Baseados na complexa dinâmica do JS de L1157-mm, eles analisaram o perfil de linhas de emissão do CO em cinco posições ao longo do objeto. O resultado é apresentado na figura 1.22, onde claramente vê-se que para cada posição estudada o perfil das linhas muda por causa da dinâmica do gás. Esses autores ajustaram o perfil das emissões através de $I_{\text{CO}}(v) = \exp(-|V_{lsr}/V_0|)$, onde V_{lsr} é a velocidade relativa da fonte e V_0 é um coeficiente de ajuste (km s^{-1}). Logo, levando em consideração os diagramas rotacionais das emissões, Bertrand et al. (2012) determinaram que perfis que ajustam segundo $V_0 = 12.5, 4.4$ e 2.5 km s^{-1} , estão associados a regiões com temperaturas de 210, 64 e 23 K, respectivamente. Podio et al. (2014) usaram a mesma análise para estudar o perfil de linhas de HCO⁺, suas conclusões são que as linhas são emitidas em regiões com temperaturas entre 20 e 70 K.

Na subseção (5.1.1) apresentaremos um estudo onde, aplicando a metodologia de Lefloch et al. (2012), foram ajustados os perfis de linhas das moléculas NH₂CHO e HNCO.

Os JP são objetos de interesse astroquímico e astrobiológico. As frentes de choque, ao estimularem reações químicas endotérmicas⁴ e processos de dessorção, contribuem com o enriquecimento químico do meio. Um fato que chama particularmente a atenção é o curto tempo de vida desses objetos, que é da ordem de 10^4 anos, de modo que tanto os

⁴Grosso modo, as reações endotérmicas são aquelas que requerem energia do meio para acontecerem. Em contraste, as reações exotérmicas liberam energia ao meio.

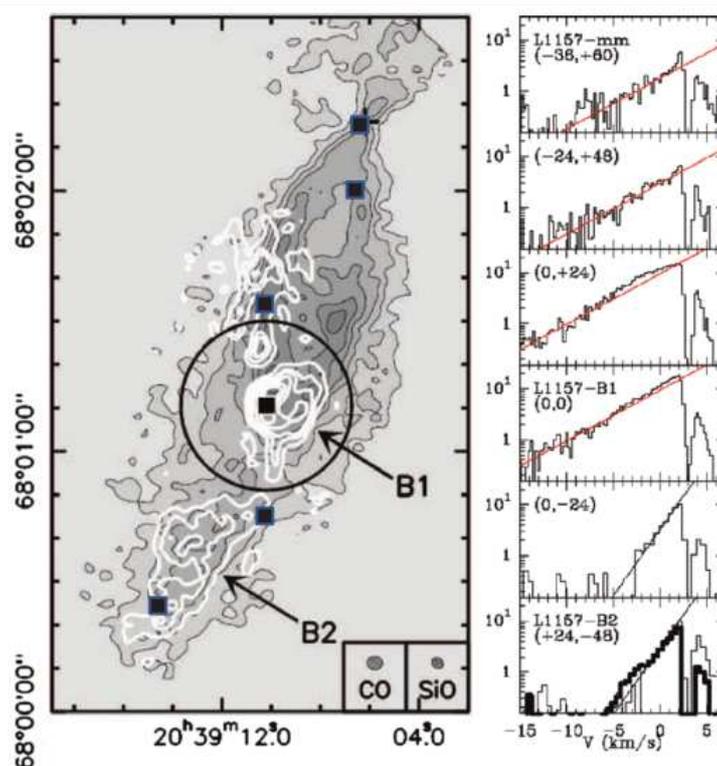


Figura 1.22: Perfil das linhas de emissão de CO ao longo do JS conduzido pela protoestrela L1157-mm. Os painéis da direita indicam o perfil das emissões correspondentes às posições assinaladas no mapa (Lefloch et al. 2012).

processos na fase gasosa quanto na superfície dos grãos de poeira devem ser eficientes para explicar a formação de moléculas típicas desses objetos, tais como H_2O , NH_3 , CO, CN, CS, SO, SO_2 , SiO, HCN, HCl, OCS, C_2H , H_2CO , H_2CS , CH_3OH , CH_3CN , HC_3N e NH_2CHO (Bachiller e Pérez-Gutiérrez 1997, Benedettini et al. 2007, Codella et al. 2009, 2010 e 2012; Mendoza et al. 2014). A respeito de íons, Podio et al. (2014) relataram, a detecção de HCO^+ , H^{13}CO^+ , N_2H^+ , HCS^+ , HOCO^+ e SO^+ , através de levantamentos realizados com a antena IRAM 30m e o telescópio espacial *Herschel*.

1.3.4 Jatos bipolares em Cepheus E

O sistema Cepheus E se encontra a uma distância de ~ 730 pc e se caracteriza por ser um dos objetos protoestelares mais brilhantes, e possuir uma luminosidade bolométrica de $\sim 70L_\odot$. O sistema exhibe jatos bipolares que são propelidos por uma protoestrela de classe 0, conhecida como Cep E-mm ou IRAS 23011+6126, que se prevê que se converta em uma estrela de massa intermediária ($3M_\odot$). A massa do envoltório é de $\sim 7M_\odot$. Cepheus E também se caracteriza por ser um sistema jovem: considera-se que os jatos têm uma idade de $\sim 3 \times 10^4$ anos (ver Lefloch et al. 1996; Moro-Martín et al. 2001; Noriega-Crespo et al. 2004).

Sobre a classificação da protoestrela, autores como Noriega-Crespo et al. (2004) debateram a dita atribuição da “classe 0”. Na subseção (1.2.2) mencionamos que essa fase se

caracteriza por apresentar assinaturas no milimétrico e poucas ou nulas para comprimentos de onda superiores a $10 \mu\text{m}$. Pois bem, esses autores detectaram, nas faixas espectrais do infravermelho próximo e médio, linhas de emissão intensas de H_2 , H_2O e PAHs em Cepheus E. Assim também, eles determinaram um índice espectral que corresponderia a objetos protoestelares mais evoluídos (classe I ou II).

Velusamy et al. (2011) estudaram a morfologia de Cepheus E com observações do *Spitzer*. Na figura 1.23 apresentamos o mapa que eles construíram a partir de emissões em 4.5 e $8 \mu\text{m}$. Como podemos notar, são observadas duas componentes, delimitadas por um cone tracejado e um outro sólido. As linhas de contorno amarelas, que correspondem às emissões coletadas em $8 \mu\text{m}$, delineiam a presença de um jato altamente colimado (cone tracejado). A região azulada, corresponde às emissões em $4.5 \mu\text{m}$, encerra um jato mais espalhado e não tão energético quanto o correspondente ao jato delimitado pelo cone sólido.

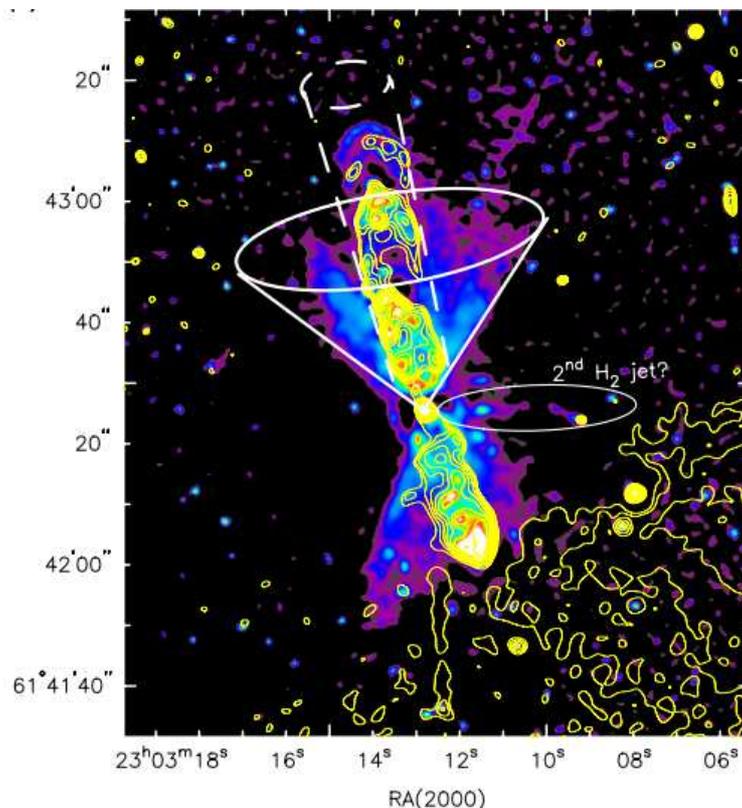


Figura 1.23: Jatos bipolares do sistema protoestelar Cepheus E. Os cones tracejado e sólido delimitam dois jatos que exibem emissões em 8 e $4.5 \mu\text{m}$, respectivamente (Velusamy et al. 2011).

1.4 Astroquímica no milimétrico

A observação do espaço, através da faixa espectral do rádio, começou a ganhar aceitação na comunidade astronômica desde meados do século XX. Não obstante, o início da radioastronomia data dos anos trinta, quando o pesquisador Karl Guthe Jansky detectou uma emissão extraterrestre, e não solar, em uma frequência de ~ 20 GHz (Wilson, Rohlfs & Hüttermeister 2005). Contudo, essas medidas só tomaram real importância após a Segunda Guerra Mundial. Desde então, o avanço tecnológico dos radiotelescópios tem permitido fazer grandes descobertas, tais como a radiação cósmica de fundo e a detecção de dezenas de moléculas associadas com a origem da vida.

As ondas de rádio ao longo do seu percurso, desde a fonte emissora até a antena, são relativamente transparentes ao meio que atravessam. Na figura 1.24 podemos ver as diferentes janelas espectrais de observação, onde a correspondente ao rádio estende-se desde $\lambda \sim 50$ m até 0.1 mm.

A opacidade atmosférica começa a ser significativa na região milimétrica e submilimétrica, pois nesse intervalo espectral apresentam-se absorções por moléculas presentes na troposfera, especificamente, o vapor de H_2O produz duas bandas em ~ 1.3 cm e ~ 1.6 mm, e o gás O_2 gera uma banda em ~ 5 mm e outra em ~ 2.5 mm. No outro extremo, para $\lambda \gtrsim 15$ m, podemos ver que a atmosfera começa a se tornar opaca à radiação, porém, não é pela absorção de moléculas, mas pela elevada abundância de elétrons na ionosfera.

Nas seguintes seções apresentaremos de forma sucinta alguns conceitos sobre transferência radiativa.

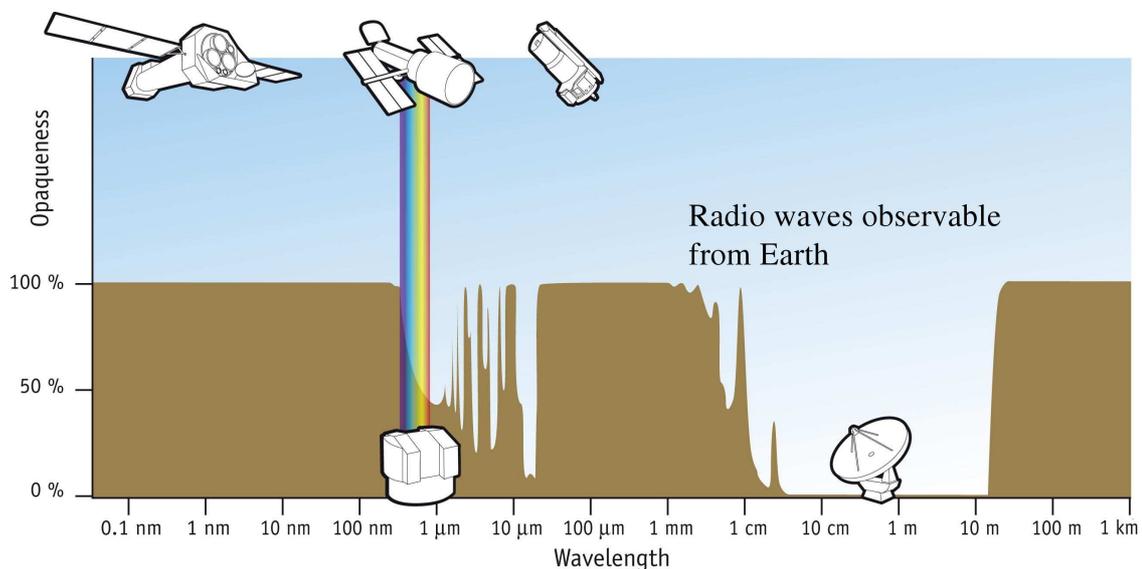


Figura 1.24: Janelas espectrais de observação com seus respectivos observatórios. Particularmente, a região espectral compreendida entre comprimentos de onda de ~ 1 cm até ~ 50 m é relativamente transparente à absorção atmosférica. Crédito: *Hubble European Space Agency Information Centre*.

1.4.1 Algumas definições básicas

A intensidade específica (I_ν) de uma fonte pode mudar segundo os processos de absorção e de emissão que possa sofrer ao longo da linha de visada.⁵ A seguinte equação permite avaliar a variação dI_ν em função de um diferencial de distância ds

$$\frac{dI_\nu}{ds} = -\kappa_\nu I_\nu + j_\nu, \quad (1.8)$$

onde κ_ν e j_ν são os coeficientes de absorção e emissão, respectivamente. Podemos pensar em três casos para a equação (1.8), a saber: (i) se a absorção é nula, nós temos que $dI_\nu/ds = j_\nu$; (ii) se a emissão é nula, nós temos que $dI_\nu/ds = -\kappa_\nu I_\nu$; (iii) se há equilíbrio radiativo, $dI_\nu/ds = 0$, nós temos que $I_\nu = j_\nu/\kappa_\nu$. A hipótese de equilíbrio radiativo será a que descreveremos nesta seção, pois a análise das linhas espectrais que apresentaremos no capítulo 5 partem desse pressuposto.

Se a radiação está em equilíbrio com o meio que atravessa, I_ν pode ser descrita pela distribuição de Planck, $B_\nu(T)$, de modo que teríamos

$$\frac{j_\nu}{\kappa_\nu} = I_\nu = B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \left[\frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1} \right], \quad (1.9)$$

onde h e k são as constantes de Planck e de Boltzmann, respectivamente. Convencionalmente, a equação anterior expressa o formalismo conhecido como Equilíbrio Termodinâmico Local (LTE, pelas siglas em inglês), que, basicamente, tira a dependência do quociente j_ν/κ_ν com a natureza do meio, deixando-o só em função da temperatura T . Na figura 1.25 mostramos a distribuição de Planck, em função da frequência, para várias temperaturas. Nessa figura também podemos ver que $B_\nu(T)$, no intervalo de frequências do rádio, estaria associado com objetos cuja T vai desde ~ 1 até 100 K.

A partir da função $B_\nu(T)$ podemos derivar um conceito muito importante. Fazendo $\partial B_\nu/\partial \nu = 0$ e $\partial B_\lambda/\partial \lambda = 0$ são obtidos, respectivamente, os máximos das distribuições

$$\frac{\nu_{max}}{\text{GHz}} = 58.789 \left(\frac{T}{\text{K}} \right) \quad \text{e} \quad \left(\frac{\lambda_{max}}{\text{cm}} \right) \left(\frac{T}{\text{K}} \right) = 0.28978, \quad (1.10)$$

que representam a lei do deslocamento de Wien.

Na faixa espectral dos comprimentos de onda mais longos, onde $h\nu \ll kT$, o fator exponencial da equação (1.9) pode-se expandir

$$\exp(h\nu/kT) \cong 1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots$$

chegando à aproximação Rayleigh-Jeans (RJ)

$$B'_\nu(T) = kT_b \left(\frac{2\nu^2}{c^2} \right),$$

⁵O desenvolvimento apresentado ao longo desta seção está baseado no livro *Tools of Radioastronomy* de Wilson, Rohlfs e Hüttemeister (2005).

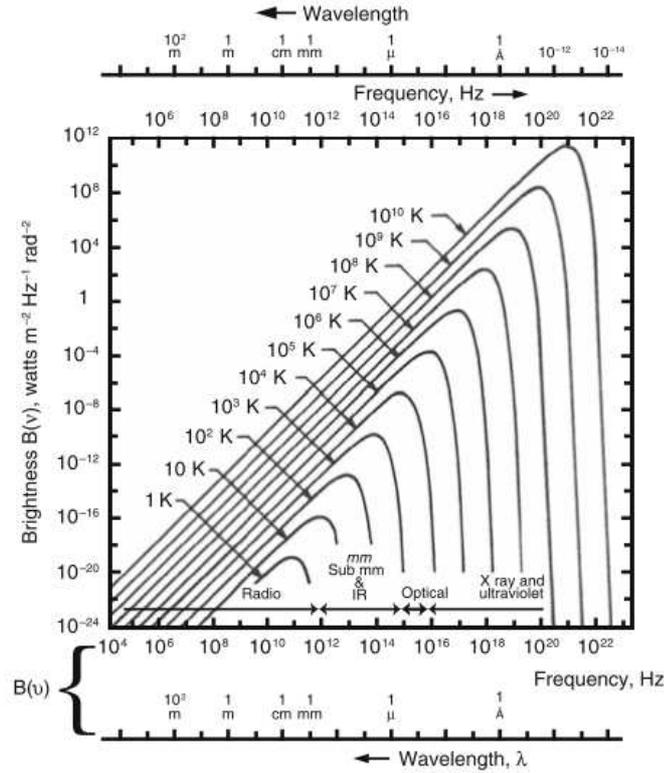


Figura 1.25: Distribuição de Planck, em função da frequência, para objetos com temperaturas que vão desde 1 K até 10¹⁰ K (ver Wilson, Rohlfs e Hüttemeister 2009).

onde T_b é a temperatura de brilho da fonte emissora. Uma das principais características da aproximação RJ é a relação proporcional entre a função de brilho e a temperatura do corpo negro (Kramer 2013). Portanto, ao considerar a aproximação RJ na condição de equilíbrio radiativo descrita na equação (1.9), encontramos que a intensidade específica I_ν é proporcional a T_b . Assim

$$T_b = I_\nu \left(\frac{c^2}{2k\nu^2} \right).$$

Antes de comentar mais sobre a temperatura de brilho, revisemos o conceito de ângulo sólido de uma antena, Ω_A , que é dado pela expressão

$$\Omega_A = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi P_n(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi, \quad (1.11)$$

onde P_n descreve a distribuição de potência da antena para uma dada posição (θ, ϕ) no céu. Na equação (1.11) a distribuição P_n está integrada na esfera total 4π , que corresponderia ao caso ideal. Porém, as antenas exibem distribuições não homogêneas de P_n . Como podemos ver na figura 1.26, P_n apresenta uma distribuição maior em um determinado intervalo de θ e ϕ . Esse intervalo é conhecido como lóbulo principal ou feixe principal (*main lobe* ou *main beam*). Por conseguinte, o ângulo sólido do feixe principal (Ω_{MB}) se define como a integral da equação (1.11) avaliada estritamente no intervalo de θ e ϕ que contém o feixe principal.

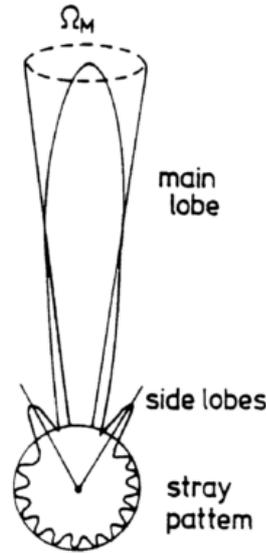


Figura 1.26: Diagrama polar da potência captada por uma antena, onde podemos ver os lóbulos principal (*main beam* ou *main lobe*) e secundários (*side lobes*). Figura tomada do livro *Tools of Radioastronomy*.

Na prática, a temperatura de brilho T_b resulta da calibração da temperatura de antena (T_a). A temperatura T_a está associada à potência por largura de banda que sai da antena (P_ν)

$$P_\nu = kT_a,$$

onde P_ν é dado por

$$P_\nu = \frac{1}{2}A_e \int \int P_n(\theta, \phi) B_\nu(\theta, \phi) d\Omega,$$

onde a distribuição P_n está convoluída com a função de brilho da fonte B_ν . O parâmetro A_e é a abertura efetiva, $A_e = \eta_A A_g$, onde η_A e A_g são a eficiência em abertura e a abertura geométrica, respectivamente. Na seção 4.5 revisaremos como é feita a calibração entre T_a e T_b , levando em consideração os parâmetros A_e , η_A e A_g .

1.4.2 Linhas espectrais

A energia associada a uma transição molecular (W) está definida pelas contribuições de excitações eletrônicas (W^{ele}), vibracionais (W^{vib}) e rotacionais W^{rot} . Logo, $W = W^{ele} + W^{vib} + W^{rot}$, onde $W^{ele} > W^{vib} > W^{rot}$. A energia das transições rotacionais é a mais fraca; os fótons que as caracterizam possuem comprimentos de onda que caem na região do rádio do espectro eletromagnético.

A origem das transições rotacionais pode ser explicada através do modelo do rotor rígido. Considere a figura 1.27, onde dois átomos, a e b , com massas, M_a e M_b , respectivamente,

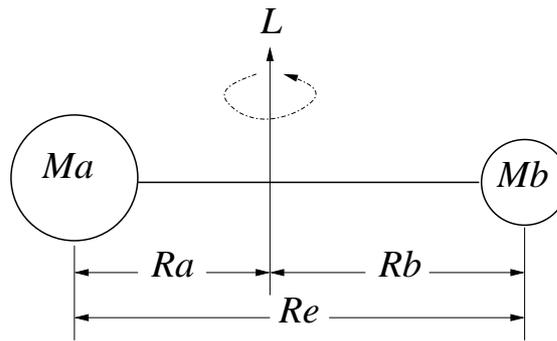


Figura 1.27: Modelo do rotor rígido para uma molécula diatômica de momento angular L ; cujos átomos a e b possuem uma massa M_a e M_b , respectivamente, e estão conectados por uma ligação de comprimento R_e .

conectados através de uma ligação de comprimento R_e , conformam uma molécula diatômica que gira com velocidade angular ω .

O momento de inércia I do rotor rígido molecular é dado por

$$I = M_a R_a^2 + M_b R_b^2 = \mu R_e^2,$$

onde $\mu = M_a M_b / M_a + M_b$, é a massa reduzida, R_a e R_b são as distâncias, ao centro de massa, dos átomos a e b , respectivamente. Levando em consideração ω , o momento angular L é dado por

$$L = I\omega = (M_a R_a^2 + M_b R_b^2)\omega.$$

Devido às propriedades quânticas das transições rotacionais, a energia do rotor é dada pela seguinte expressão

$$W^{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I},$$

onde J é o número quântico principal.

Coefficientes de Einstein

Os processos de absorção e emissão de fótons por uma molécula são quantificados através dos coeficientes de Einstein.

Na figura 1.28, apresentamos os três tipos de transições que podem ocorrer em uma espécie dada: (i) emissão espontânea desde o nível superior E_u ao inferior E_l , segundo uma probabilidade A_{ul} . A probabilidade de transição é dada pelo produto $N_u A_{ul}$, onde N_u é a densidade de estados do nível E_u . (ii) emissão estimulada desde o nível E_u ao E_l , cuja probabilidade está dada pelo produto $N_u B_{ul} \bar{U}$, onde \bar{U} é a densidade de energia média do campo de radiação. (iii) excitação, pela absorção de um fóton, do nível inferior E_l ao superior E_u . A probabilidade é dada pelo produto $N_l B_{lu} \bar{U}$, onde N_l é a densidade de estados do nível E_l . Logo, os fatores A_{ul} , B_{ul} e B_{lu} são os coeficientes de Einstein para os processos de emissão espontânea, emissão estimulada e absorção, respectivamente.

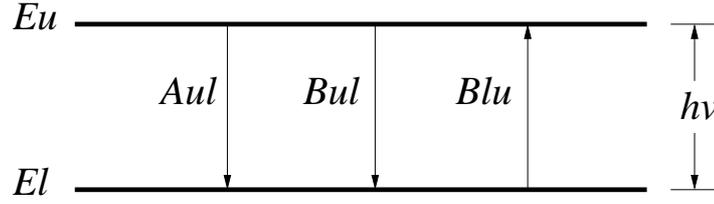


Figura 1.28: Processos de emissão espontânea, emissão estimulada e absorção; entre os níveis superior e inferior, E_u e E_l , respectivamente; cujos coeficientes de Einstein são A_{ul} , B_{ul} e B_{lu} , respectivamente.

Sob a condição de LTE, equação (1.9), temos que o número de eventos de absorção e emissão são iguais, matematicamente: $N_u A_{ul} + N_u B_{ul} \bar{U} = N_l B_{lu} \bar{U}$. Daí obtemos que

$$\bar{U} = \frac{A_{ul}}{(N_l/N_u)B_{lu} - B_{ul}}. \quad (1.12)$$

Por outro lado, ao considerarmos que a densidade de estados está definida segundo a distribuição de Boltzmann

$$\frac{N_u}{N_l} = \frac{g_u}{g_l} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right), \quad (1.13)$$

onde g_u e g_l são os pesos estatísticos dos níveis E_u e E_l , respectivamente, podemos substituir (1.13) em (1.12) para obtermos que

$$\bar{U} = \frac{A_{ul}}{\frac{g_l}{g_u} \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) B_{lu} - B_{ul}}. \quad (1.14)$$

Em condições de LTE, \bar{U} pode ser representado em função da distribuição de Planck, de modo que $\bar{U} = (4\pi/c)B_\nu(T)$. Logo, para que essa condição seja idêntica à equação (1.14), os coeficientes de Einstein devem estar relacionados através de

$$g_l B_{lu} = g_u B_{ul} \quad \text{e} \\ A_{ul} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ul}.$$

1.4.3 Diagramas rotacionais

A análise das linhas de emissão de uma dada espécie nos permite conhecer propriedades como a temperatura de excitação (ou temperatura rotacional, T_{rot}) e a densidade colunar do gás emissor. Baseados no trabalho de Goldsmith e Langer (1999), descreveremos o método do diagrama rotacional (a partir daqui DR) que permite derivar as duas propriedades mencionadas acima.

A profundidade óptica (τ) é uma medida da transparência radiativa de um determinado meio; é dada pelo produto $\tau = \sigma N$, onde σ e N são a seção de choque de absorção e a densidade colunar do meio, respectivamente. A intensidade de emissões opticamente

finas, ou seja, em regiões com $\tau \ll 1$, se traduz em uma temperatura de antena que é proporcional à população de estados N_u no nível superior E_u . Se todas as transições de uma dada molécula estão termalizadas, ou seja, ocorrem a uma temperatura cinética conhecida, é possível estimar a densidade colunar da espécie que está emitindo.

O DR é um gráfico semi-log da distribuição dos quocientes N_u/g_u versus E_u/k obtidos a partir das transições de uma dada molécula. Essa distribuição, sob a condição LTE, deve ter um comportamento linear. Logo, a equação de ajuste é dada por

$$\ln \frac{N_u}{g_u} = -\frac{1}{T_{rot}} \left(\frac{E_u}{k} \right) + [\ln N_T - \ln Q(T_{rot})], \quad (1.15)$$

Passo a passo, explicaremos os termos da equação (1.15). A população dos estados N_u é dada por

$$N_u = \frac{8\pi k\nu^2 A}{hc^3 A_{ul}},$$

onde A_{ul} é o coeficiente de Einstein de emissão espontânea; A é a área integrada da linha espectral, dada por $\int T_b dV_{lsr}$.

O termo $Q(T_{rot})$ é a função de partição, específica para cada molécula, avaliada na temperatura rotacional. Na figura 1.29 mostramos o comportamento de $Q(T_{rot})$ para as moléculas estudadas neste trabalho: NH_2CHO , HNCO , HC_3N e HC_5N . Os valores foram tomados do catálogo CDMS (Cologne Database for Molecular Spectroscopy).⁶

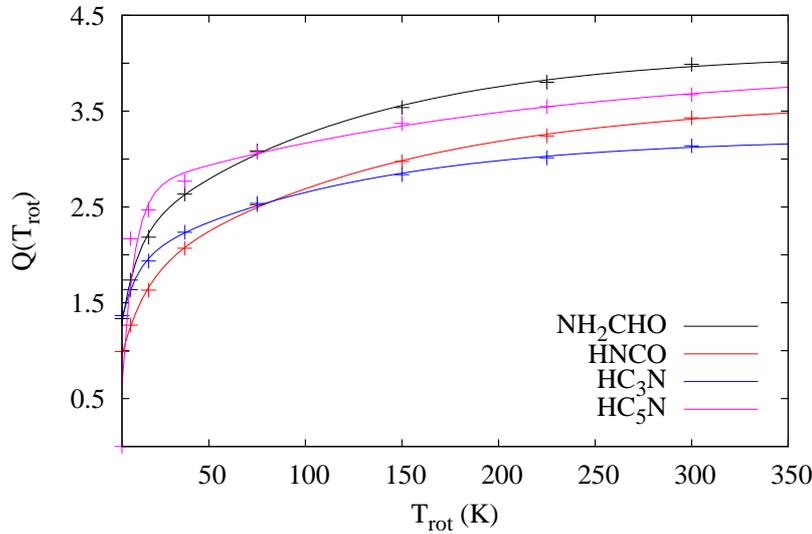


Figura 1.29: Função de partição $Q(T_{rot})$ em função da temperatura de excitação (ou temperatura rotacional, T_{rot}) para as moléculas NH_2CHO , HNCO , HC_3N e HC_5N .

O termo da direita da equação (1.15), $\ln N_T - \ln Q(T_{rot})$, é o corte com o eixo y quando E_u é nulo. Por conseguinte, ao conhecermos $Q(T_{rot})$ e os outros termos da equação (1.15),

⁶<http://www.astro.uni-koeln.de/site/vorhersagen/catalog/partition-function.html>

podemos determinar N_T , que nos dá a densidade colunar da espécie química emissora. Assim,

$$\ln N_T = \frac{\ln N_u}{\ln g_u} + \frac{1}{T_{rot}} \left(\frac{E_u}{k} \right) + \ln Q(T_{rot}).$$

Na figura 1.30, mostramos um exemplo de DR, obtido a partir da análise de um conjunto de linhas de emissão da molécula CCS, cujas frequências estão no intervalo de ~ 81 a 113 GHz (tabela 1.7), detectadas na direção do sistema protoestelar Cepheus E. Como podemos observar, os valores do DR estão bem comportados, exibindo uma distribuição (quase) linear. Por conseguinte, ao aplicarmos a equação (1.15), obtivemos uma densidade colunar e temperatura rotacional de $1.2 \pm (0.1) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ e $10 \pm 1 \text{ K}$, respectivamente.

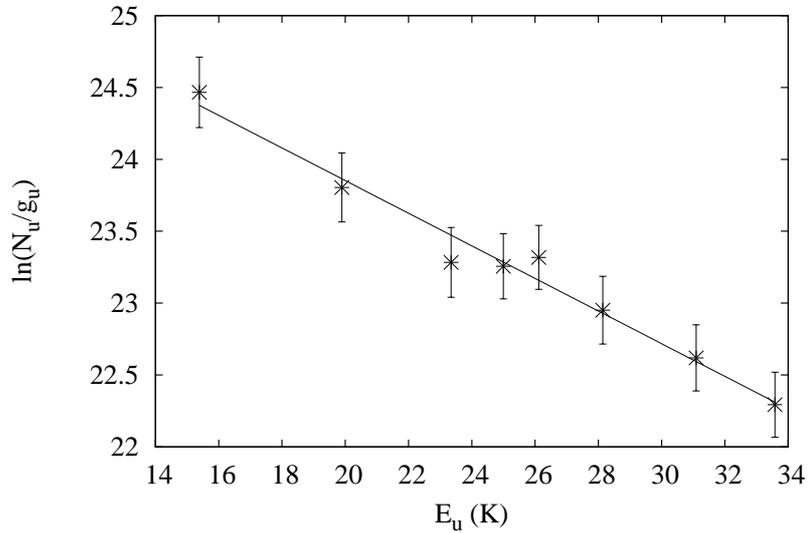


Figura 1.30: Exemplo de DR da molécula CCS detectada no sistema protoestelar Cepheus E. Através da equação (1.15) derivamos uma densidade colunar e temperatura rotacional de $1.2 \pm (0.1) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ e $10 \pm 1 \text{ K}$, respectivamente.

Tabela 1.7: Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão da molécula CCS identificada no sistema protoestelar Cepheus E.

Transição	Frequência	E_u	A_{ul}	A
$J'_{k'_a k'_c} \rightarrow J_{k_a k_c}$	MHz	K	10^{-5} s^{-1}	mK km s $^{-1}$
$6_7 \rightarrow 5_6$	81505.17	15.4	2.45	201 ± 4
$7_6 \rightarrow 6_5$	86181.39	23.3	2.78	6629 ± 3
$7_7 \rightarrow 6_6$	90686.38	26.1	3.29	7489 ± 4
$7_8 \rightarrow 6_7$	93870.11	19.9	3.74	175 ± 3
$8_7 \rightarrow 7_6$	99866.52	28.1	4.4	8043 ± 3
$8_8 \rightarrow 7_7$	103640.75	31.1	4.98	6543 ± 2
$8_9 \rightarrow 7_8$	106347.72	24.9	5.48	154 ± 4
$9_8 \rightarrow 8_7$	113410.19	33.6	6.53	6158 ± 5

Capítulo 2

Astroquímica experimental: metodologia

2.1 Astroquímica no laboratório

A presença de gás e poeira em ambientes interestelares e circumstelares, submetidos a baixas temperaturas, constituem a receita para a formação dos “gelos astrofísicos”. Os gelos são formados via condensação dos gases sobre a superfície da poeira interestelar, e neles acontece uma química complexa que vem sendo revelada aos poucos.

2.2 Radiação síncrotron

Os experimentos de irradiação de gelos com raios X moles foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A radiação síncrotron é gerada pela perda de energia de elétrons com velocidades próximas à velocidade da luz quando espiralam em torno de um campo magnético. Os fótons são emitidos em um cone de luz, altamente colimado e sempre tangente à órbita circular. A radiação síncrotron possui um espectro contínuo, contendo várias frequências, harmônicos da frequência fundamental, $w = eB/m$, onde B é o campo magnético, e e m são a carga e massa do elétron. A frequência ν , onde ocorre a máxima intensidade de radiação, depende da energia do elétron e da intensidade do campo magnético (apostila de Boechat-Roberty H.)¹.

No LNLS, os elétrons previamente acelerados até 500 MeV, são injetados no anel de armazenamento onde são acelerados a velocidades relativísticas de 1.37 GeV, sendo as suas órbitas defletidas através de potentes eletroímãs. Como os elétrons vão perdendo energia emitindo, usa-se rádio frequências para repor parte da energia perdida. Contudo, a cada 12 horas é preciso injetar novo feixe de elétrons. Na tabela 2.1 foram listados os parâmetros técnicos dos anéis do LNLS.

O LNLS conta com quinze linhas de luz (*beamlines*) onde são instaladas as estações experimentais equipadas com a instrumentação adequada para trabalhar com determinado comprimento de onda (figura 2.1).

¹Apostila de Boechat-Roberty H. M. *Radiação Síncrotron e radiação giromagnética*. E-mail: heloisa@astro.ufrj.br

Tabela 2.1: Parâmetros técnicos dos anéis de armazenamento e de injeção do LNLS.

Parâmetros do acelerador	Anel de armazenamento	Anel de injeção
Energia dos elétrons (GeV)	1.37	0.5
Energia de injeção (GeV)	0.5	0.12
Campo magnético do dipolo (T)	1.67	1.63
Radiofrequência (MHz)	476.1	476.1
Período de revolução (ns)	311	113.4
Número de dipolos	12	12
Circunferência (m)	93.2	34
Diâmetro (m)	29.7	12.3*
		7.9*

*Eixo semi-maior e semi-menor devido à geometria elíptica do anel de injeção.

Ver <http://lnls.cnpem.br/accelerators/accelerator-parameters/>

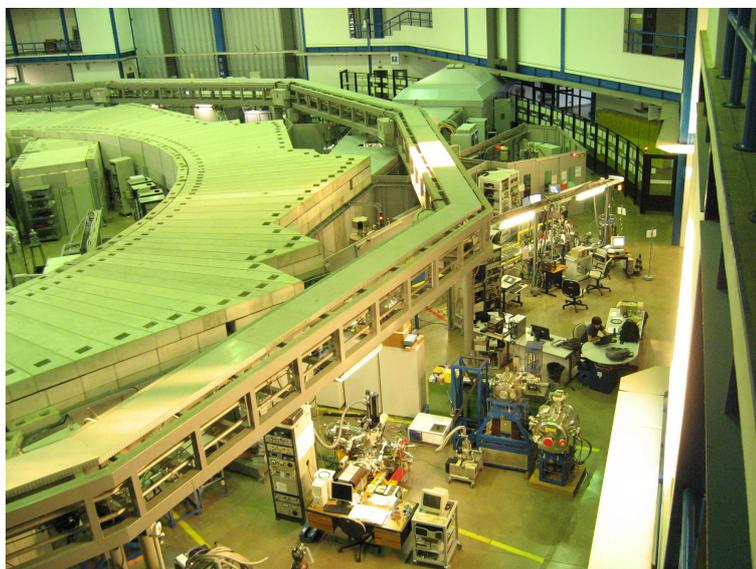


Figura 2.1: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Ao fundo vê-se a linha de luz *Spherical Grating Monochromator* (SGM). Crédito: Alexandre Bergantini.

Cada linha de luz possui um monocromador para selecionar faixas de comprimentos de onda. Nós realizamos os experimentos na linha SGM (*Spherical Grating Monochromator*), apropriada para estudar a espectroscopia e espectrometria de massas em um intervalo de energia compreendido entre 250 e 1000 eV. A SGM conta com um monocromador de grade esférica, cuja resolução em energia é $E/\Delta E = 1000$. Possui espelhos de focalização que focalizam o feixe em uma região de $500 \times 500 \mu\text{m}$. Também conta com detectores tipo eletrômetros, fotodiodos e analisadores de energia de elétrons.²

O anel de injeção é carregado, por meio de uma corrente de $\sim 8 \text{ mA}$, duas vezes por dia (Marques et al. 2003). Depois da injeção no anel de armazenamento, a corrente de elétrons começa a diminuir com o tempo, como consequência, o fluxo de fótons também

²Para mais informação, visitar a página web <http://lnls.cnpem.br/beamlines/uvsoftx/>

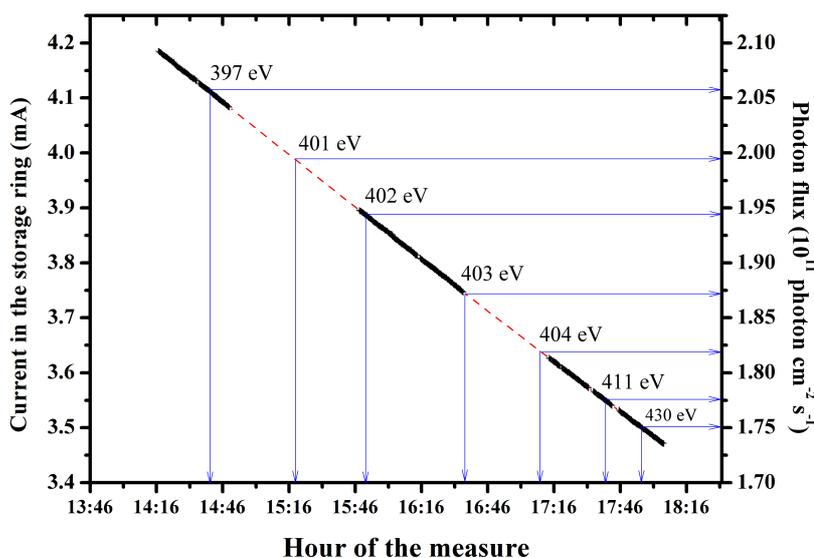


Figura 2.2: Variação da corrente de injeção, em função do tempo, no anel de armazenamento. As setas azuis indicam a energia dos raios X durante uma determinada medida.

diminui, de modo que é necessário monitorar o fluxo segundo a hora em que foi realizada a medida. Na figura 2.2 apresentamos um exemplo da variação da corrente, e do fluxo de fótons (fótons $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$), em função da hora em que foram feitas as medidas de um determinado experimento.

Os gelos foram irradiados com fótons de raios X moles pulsados na modalidade *single-bunch*, onde o feixe de fótons é pulsado com intervalo de 311 ns e largura de pulso de 60 ps.

2.3 Montagem experimental

Na figura 2.3(a) ilustramos a montagem experimental, que consiste de uma câmara acoplada a um sistema de vácuo (CUAV), composto de bombas mecânicas e turbomoleculares, que opera a uma pressão da ordem de 10^{-9} mbar. A câmara também está conectada a um criostato de hélio, a um sistema de injeção de amostras e a um espectrômetro de massas por tempo de voo.

Neste trabalho foram utilizadas amostras líquidas, que foram introduzidas dentro da CUAV por meio do sistema de injeção de amostras. Não obstante, estas são previamente submetidas a um protocolo de preparação, que consiste em lavar um tubo de ensaio em um solvente volátil imerso em um sistema de ultrassom;³ posteriormente, o tubo é secado em um forno a 100 °C; finalmente, adicionam-se as amostras, ± 20 ml, cujo grau de pureza é ~ 99 % (garantia Sigma-Aldrich[®]).

O tubo com as amostras é acoplado ao sistema de injeção de amostras, onde uma válvula regula a entrada do gás dentro da CUAV. O monitoramento da injeção consiste em abrir

³O sistema de ultrassom permite lavar peças imersas em um solvente submetido a uma frequência de ~ 40 kHz.

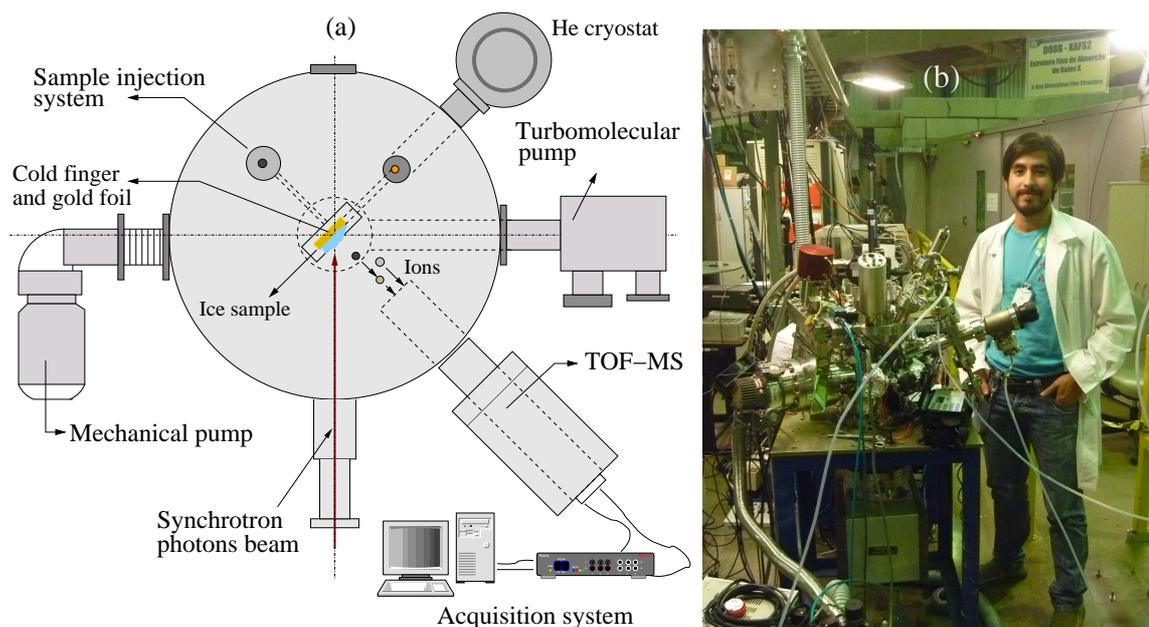


Figura 2.3: (a) Esquema e (b) fotografia da montagem experimental. A montagem consiste de uma CUAV acoplada à linha de luz, criostato, bombas de vácuo, agulha de injeção e espectrômetro de massas por tempo de voo.

a válvula, até que seja atingida uma pressão de $\sim 1 \times 10^{-6}$ mbar, durante cinco minutos. Assim, o jato de gás é dirigido controladamente a um substrato de ouro (Au), cuja dimensão é de $\sim 1 \text{ cm}^2$, que, por meio do criostato de He, é resfriado a uma temperatura de $\sim 130 \text{ K}$. Dessa maneira, o gás injetado condensa por contato térmico sobre o substrato de Au formando um filme molecular.

2.4 Fotoabsorção de raios X

Os processos de fotoabsorção e fotoionização dos mantos congelados, estimulados por raios X moles, foram estudados através da técnica NEXAFS, que significa *Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure*. A técnica foi desenvolvida para estudar as propriedades espectroscópicas de superfícies. Moléculas como hidrocarbonetos, polímeros e agregados moleculares são amplamente estudadas através desta técnica.⁴

O princípio da espectroscopia NEXAFS é que raios X moles ($h\nu \leq 1500 \text{ eV}$) podem ser absorvidos por elétrons das camadas internas dos átomos que compõem uma dada molécula, tais camadas são denominadas de 1s (Hähner 2006). Como consequência, os elétrons 1s são excitados para níveis ou orbitais desocupados, denominados π^* ou σ^* (figura 2.4a). Posteriormente, podem ocorrer dois processos de relaxação eletrônica, eles são o processo Auger ou a fluorescência de raios X. Portanto, o buraco da camada 1s pode ser preenchido pela emissão de um fóton fluorescente ou pela emissão de um elétron Auger, na figura 2.4(b) ilustramos o processo (Hähner 2006). Devido a que a probabilidade do

⁴Para mais informação, recomendamos a referência Joachim Stör 1996. Também recomendamos a página web <https://www-ssrl.slac.stanford.edu/stohr/nexafs.htm>.

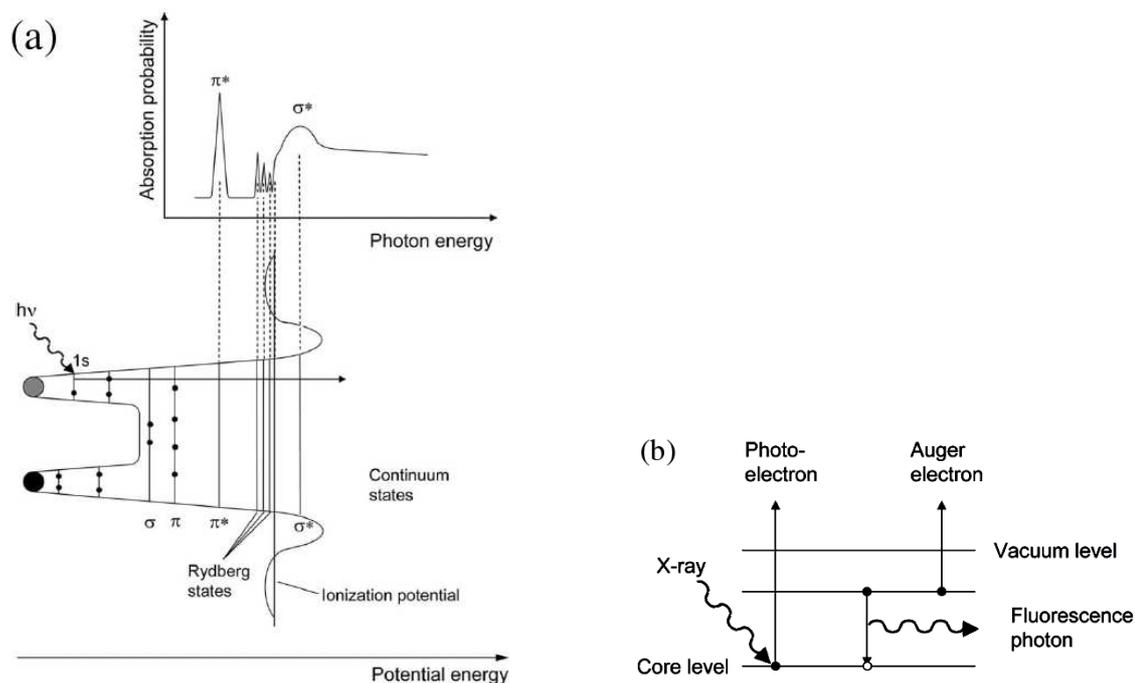


Figura 2.4: (a) Poço de potencial de uma molécula diatômica quando absorve um fóton de energia $h\nu$. Como consequência, um elétron das camadas internas é excitado para orbitais desocupados π^* ou σ^* . Os espectros NEXAFS, parte superior, permitem registrar a energia onde acontecem as transições eletrônicas. (b) Esquema dos processos de relaxação eletrônica numa dada espécie química. A buraco gerado pela emissão de um fotoelétron pode ser preenchido por processos de fluorescência ou de decaimento Auger. Figuras tomada de Hähner 2006.

processo Auger é maior em espécies com número atômico ≤ 20 (Jenkins 1999), é de se esperar que esse processo seja o que aconteça nas nossas amostras. No decaimento Auger, um elétron das camadas externas decai e preenche o buraco interno; simultaneamente, pelo excesso de energia, um elétron secundário é ejetado, cujo nome é elétron Auger (Andrade 2008).

Os espectros NEXAFS podem ser medidos de duas formas (Stöhr 1996). A primeira forma é pela quantificação do fluxo da radiação que consegue atravessar um filme fino de uma amostra dada (ver mecanismo de transmissão da figura 2.5).

A expressão para medir a transmissão é

$$I = I_0 \exp(-\mu d), \quad (2.1)$$

onde I_0 e I são a intensidade da radiação antes e depois de atravessar o filme, μ é o coeficiente de atenuação e d a espessura do filme. A desvantagem dessa medida é a elaboração de um filme molecular homogêneo e suficientemente fino para garantir uma medida correta.

O segundo método obtém o espectro através do rendimento de elétrons ejetados pelos raios X, ver figura 2.5. Considerando que a amostra é opticamente fina, com relativa

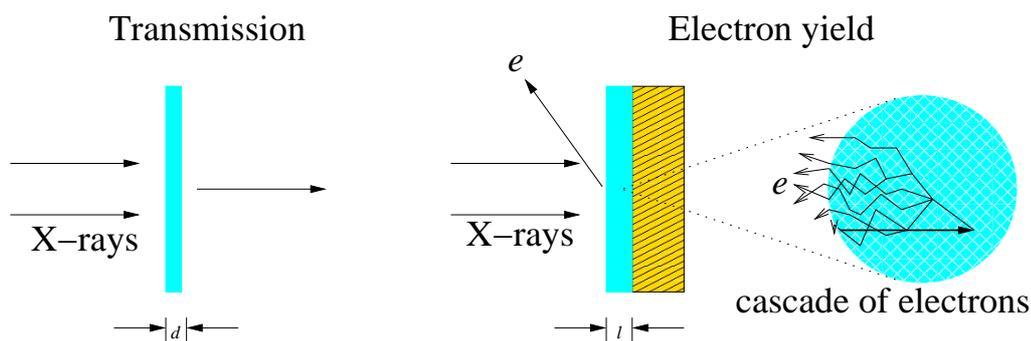


Figura 2.5: Processos de transmissão de fótons e de emissão de elétrons úteis na obtenção de espectros NEXAFS. No processo de transmissão é medido o fluxo de fótons que atravessa um filme molecular de espessura d . No processo de emissão de elétrons é medido o rendimento de elétrons, os quais, são produzidos pela interação dos fótons com um filme molecular de espessura l . Figura adaptada de Stöhr 1996.

transparência à radiação, a equação (2.1) fica

$$I_e = I_0 \mu l,$$

onde l é a espessura do filme (figura 2.5) e I_e é a intensidade de elétrons gerada a partir da intensidade de radiação I_0 . Como os fótons de raios X conseguem penetrar alguns micrômetros da amostra, as interações inelásticas dos fotoelétrons na matriz condensada induzem um efeito cascata estimulando a emissão de outros elétrons. Não obstante, no espectro NEXAFS só são medidos os elétrons que possam a energia suficiente para atingir a superfície (Hähner 2006).

Na figura 2.6 apresentamos um exemplo de espectro NEXAFS, que corresponde à irradiação do gelo de formiato de metila por fótons de raios X na faixa de ~ 284 até 298 eV. Com base no trabalho de Ikeura-Sekiguchi et al. (2001), indicamos, ao longo do espectro da figura 2.6, as energias onde acontecem as transições dos elétrons das camadas internas (1s) para estados excitados π^* ou σ^* .

Ao longo do capítulo 3 usaremos a nomenclatura C 1s, N 1s e O 1s. Esses termos indicam as ressonâncias de absorção de raios X dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio, cujas faixas de energia vão de ~ 280 até 310 eV, de ~ 380 até 410 eV e de ~ 500 até 540 eV, respectivamente. Da mesma maneira, quando usemos a nomenclatura, por exemplo, C 1s $\rightarrow \pi^*$, queremos dizer que há uma transição eletrônica das camadas internas para os orbitais desocupados do átomo de carbono.

2.5 Espectrometria de massas por tempo de voo

A interação da radiação com as moléculas condensadas induz processos de absorção, ionização e dessorção. Os fragmentos iônicos fotodessorvidos são analisados através da

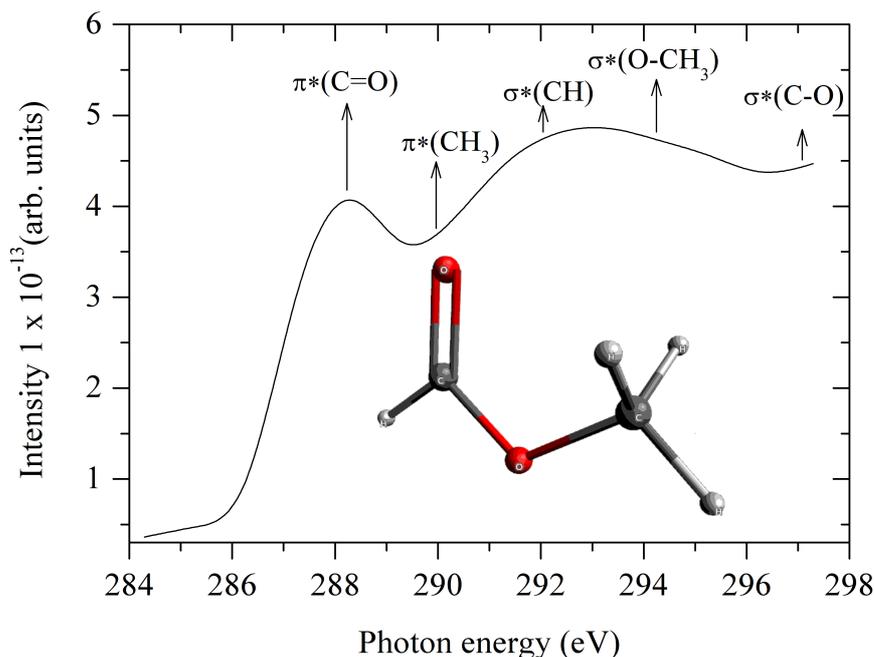


Figura 2.6: Espectro NEXAFS, em função da energia dos fótons de raios X, do gelo de formiato de metila (HCOOCH3). No espectro são indicadas as energias onde acontecem, segundo as ligações da molécula, as transições dos elétrons 1s a estados excitados π^* ou σ^* . A respeito da molécula, os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio, estão indicados pelas esferas cinza, cinza claro e vermelho, respectivamente.

técnica de espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS).

O princípio fundamental dessa técnica é que um grupo de íons, que viajam ao longo de um tubo de voo, em ausência de campos eletromagnéticos, podem ser discriminados segundo o seu tempo de voo, que depende da relação massa-carga (m/q). Por conseguinte, os íons mais pesados levarão mais tempo para percorrer o tubo, em comparação com íons mais leves, ver figura 2.7.

Analisando algumas equações básicas do eletromagnetismo, podemos definir as equações de movimento dos íons (Guilhaus 1995). Para isso, devemos estimar dois tempos: o primeiro corresponde ao tempo de aceleração do íon (t_a), associado à distância d na figura 2.7, dada pela separação entre as placas de potencial e o tubo TOF. Enquanto que o segundo corresponde ao tempo que a partícula gasta para percorrer o tubo TOF (t_v), associado à distância l na figura 2.7. Um íon sob a influência de um campo elétrico E sentirá uma força F , que a sua vez, estará associada à aceleração a . Desta forma,

$$\begin{aligned} F &= Eq, \\ F &= ma, \\ a &= \frac{Eq}{m}, \end{aligned}$$

onde m e q são a massa e a carga da partícula, respectivamente. Os íons, ao serem desorvidos do gelo, experimentam uma diferença de potencial e são acelerados e focalizados na

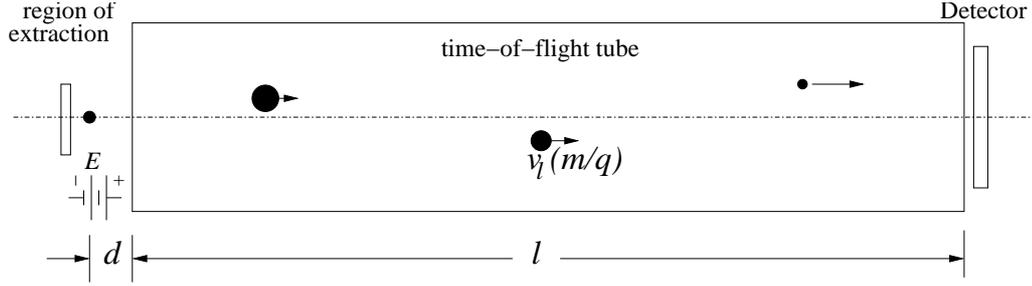


Figura 2.7: Esquema do espectrômetro de tempo de voo. O sistema está composto por uma região de extração, um tubo de voo e um detector. Na ausência de campos eletromagnéticos, os íons são discriminados pelo tempo de voo que é proporcional à massa-carga. Figura adaptada de Guilhaus 1995.

entrada do tubo de voo. A velocidade do processo é

$$v_d = \int \frac{Eq}{m} dt, \quad (2.2)$$

resolvendo a integral 2.2 obtemos que

$$v_d = v_0 + \frac{Eq}{m} t_a,$$

onde v_0 é a velocidade inicial do íon e o segundo termo refere-se ao aumento na velocidade devido ao campo elétrico E . Logo, o tempo t_a é dado por

$$t_a = \frac{v_d - v_0}{E} \left(\frac{m}{q} \right). \quad (2.3)$$

Uma vez que o íon entra no tubo por tempo de voo, de comprimento l , as equações que regem seu movimento são

$$\begin{aligned} qV &= qEx, \quad \text{considerando a energia cinética da partícula } K, \\ qEx &= K = \frac{1}{2}mv_l^2, \\ v_l &= 2 \left(\frac{qEx}{m} \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

onde x é a distância média de aceleração do íon, ou seja, desde uma posição inicial até o começo do tubo de tempo de voo, v_l é a velocidade com que o íon ingressa no tubo. Usando a definição de velocidade ($v_l = l/t_v$), podemos rearranjar a equação (2.4) para estimar o tempo de voo dentro do tubo (t_v), assim

$$t_v = \frac{l}{(2qEx/m)^{1/2}} = \frac{l}{(2qV/m)^{1/2}}, \quad (2.5)$$

onde V é o potencial elétrico aplicado.

Rigorosamente, o tempo de voo (TOF) total corresponderia a

$$\text{TOF} = t_a + t_v + t_i, \quad (2.6)$$

onde t_i corresponde ao tempo de resposta do sistema de aquisição, t_a e t_v aos tempos definidos pelas equações (2.3) e (2.5), respectivamente. Não obstante, t_v costuma ser muito maior do que t_a e t_i , pelo que podemos aproximar (2.6) a TOF $\approx t_v$ (para mais informação, ver Guilhaus 1995).

2.5.1 Aquisição dos espectros de massas

O espectrômetro de massas possui lentes eletrostáticas para extração e focalização dos íons, que são produzidos durante a irradiação da amostra congelada, na entrada do tubo TOF (região de extração da figura 2.7). Também possui um par de detectores *Microchannel Plate* (MCP) na configuração *Chevron*, que consiste numa placa com ~ 100 canais multiplicadores de elétrons (figura 2.8). As placas são convencionalmente manufaturadas de materiais que permitem a emissão de elétrons secundários, de modo que o elétron gerado no início do canal é multiplicado através de um efeito cascata. O fator de multiplicação, que depende da eficiência e do tempo de vida dos detectores, pode ir desde 10^4 até 10^7 . A dimensão dos canais depende do fator multiplicador desejado, o diâmetro pode ir de 10 a $100 \mu\text{m}$ e o comprimento de 700 a $7000 \mu\text{m}$.

Com o objetivo de aumentar o ganho do sistema, ambas as placas se dispõem na configuração *Chevron*, onde as placas são postas em paralelo e separadas por uma distância entre 50 e $150 \mu\text{m}$ (figura 2.8), dessa maneira se consegue que o sinal de entrada seja intensamente amplificado (Ladislav 1979).

O sinal de saída dos detectores é analisado por um sistema de contagem de pulsos, cuja leitura é interpretada por um conversor digital de tempo (*time-to-digital converter*) (TDC). A função do TDC é transformar o registro de eventos, que correspondem a pulsos

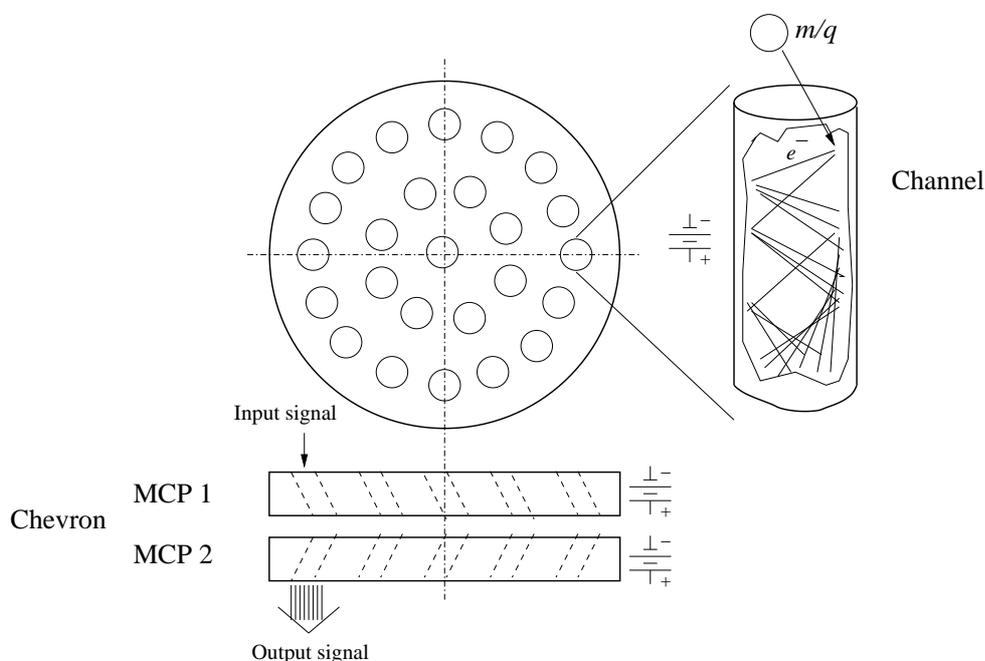


Figura 2.8: Detector MCP, cuja função é amplificar o sinal de entrada através da emissão de elétrons secundários que viajam em canais na configuração *Chevron*. Figura adaptada de Ladislav 1979.

elétricos, em uma variável digital temporal. Por exemplo, como o processo de ionização acarreta a formação de fotoelétrons e íons, tais partículas marcam o início (*start*) e o final (*stop*) da contagem, respectivamente. Finalmente, o sinal que sai do TDC passa à placa de aquisição de dados, cuja tarefa é transformar tal sinal em um espectro de massas visualizado no computador (Pilling 2006).

2.5.2 Análise dos espectros de massas

Os espectros de massa foram adquiridos no modo de operação *single-bunch*, que consiste em um feixe pulsado de ~ 311 ns e largura de pulso de 60 ps. Assim, após a interação dos fótons com o gelo, coleta-se os íons em uma janela de tempo de 311 ns. Devido ao fato de que os tempos de voo dos íons costumam ser $\gtrsim 311$ ns, são obtidos espectros de massa convoluídos. Para desconvoluir os espectros, utilizamos o programa SIMION[®],⁵ que é uma ferramenta que permite simular a trajetória de partículas carregadas em campos eletromagnéticos.

Na figura 2.9, exibimos o tubo TOF modelado segundo os potências eletrostáticos aplicados na lente de extração, substrato de Au e segundo as dimensões geométricas do tubo TOF empregado no experimento. O programa SIMION simula a trajetória dos íons baseado na força de Lorentz, $F = q(E + v \times B)$, onde junto com a lei de Newton, $F = ma$, permite resolver as equações de movimento das partículas carregadas (equação 2.5). Antes de correr a simulação, foi definida uma matriz de partículas de carga monovalente +1, com massas entre $1 \leq m/q \leq 200$. A posição inicial das partículas correspondeu à posição do substrato que suporta o gelo. Como os íons não são fotodessorvidos do gelo com o mesmo ângulo, foi analisada a influência que tem o ângulo de fotodessorção no tempo de voo.

Com os tempos de voo simulados, passamos a realizar a desconvolução dos espectros. Para isso, definimos o seguinte quociente

$$T = \frac{t_v}{t_{sb}}, \quad (2.7)$$

onde t_{sb} é o período do feixe pulsado de ~ 311 ns. O resultado da equação (2.7) nos oferece duas informações. Por um lado, a parte inteira nos diz o número de voltas que o feixe dá no anel de armazenamento antes que um determinado íon seja detectado. Pelo outro, a parte decimal multiplicada por t_{sb} nos dá o tempo de cada íon na janela de 311 ns, portanto, assim podemos identificar os picos nos espectros de massas *single-bunch*.

A veracidade do método foi comprovada simulando o espectro da fotodissociação de um gelo de pirimidina ($T = 130$ K). O resultado está exibido na figura 2.10, onde a figura superior e inferior correspondem aos espectros experimentais e simulados, respectivamente. Como o nosso interesse é estimar o t_v , não foi simulada a estatística dos eventos de fotoionização e fotodessorção. Desse modo, a intensidade exibida na figura 2.10(a) corresponde aos valores reportados na base de dados do NIST.⁶

⁵SIMION Ion and Electron Optics Simulator. Mais informação na página web <http://www.simion.com>

⁶National Institute of Standards and Technology. The NIST Chemistry WebBook provides access to data compiled and distributed by NIST under the Standard Reference Data Program <http://webbook.nist.gov>.

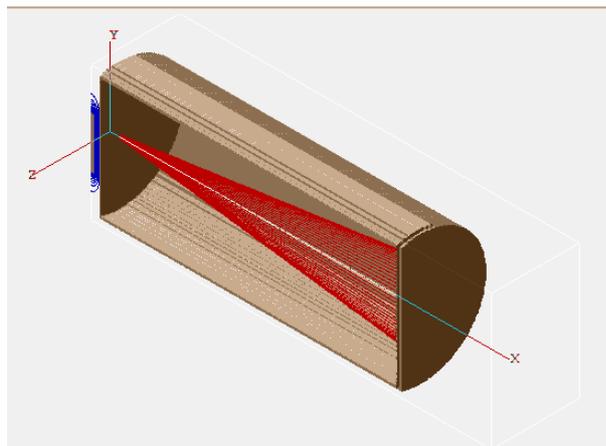


Figura 2.9: Simulação da trajetória de íons em um tubo de tempo de vôo. O tubo TOF foi modelado segundo as especificações técnicas do instrumento usado nos experimentos.

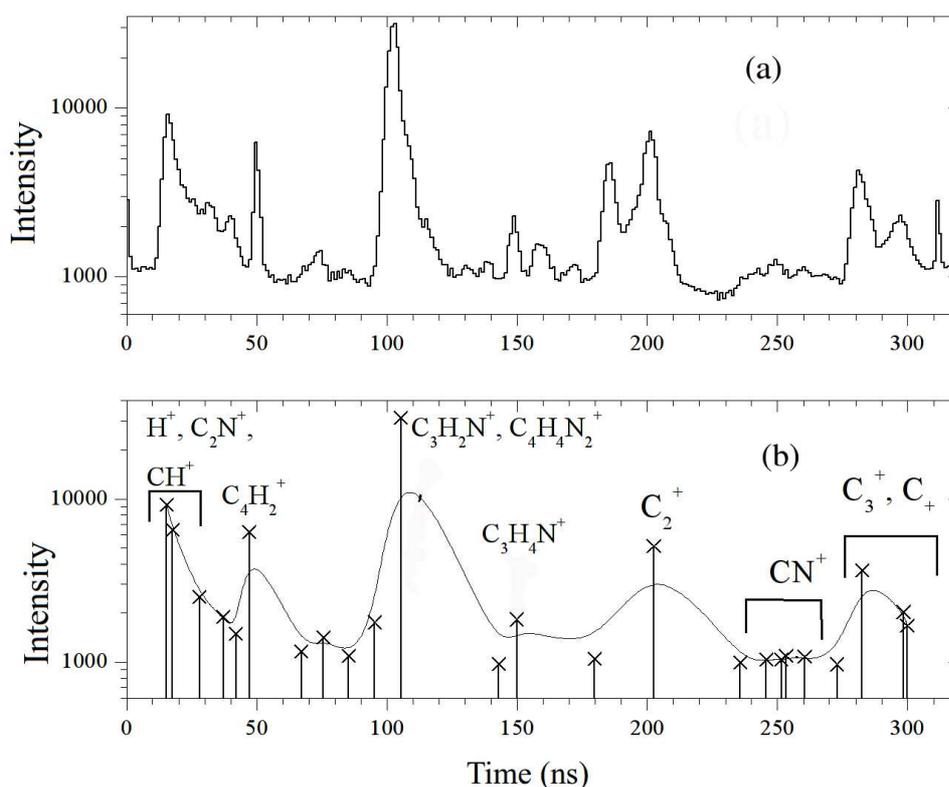


Figura 2.10: Espectros de massas, obtidos no modo *single-bunch*, dos íons desorvidos do gelo de pirimidina: (a) obtido experimentalmente e (b) simulado usando o SIMION.

O método empregado para analisar os espectros é aceitável. As diferenças nos t_v foram refinadas e sistematizadas analisando a influência que teria a distribuição de energia cinética dos íons fotodesorvidos do gelo. Para isto, nós simulamos a trajetória de uma série de íons modificando a energia cinética de desorção de 0 a 16 eV. Em trabalhos como Andrade et al. (2010) e Mendoza et al. (2012) e (2013) foi usada a metodologia descrita.

Capítulo 3

Astroquímica experimental: resultados

3.1 Fotodessorção do gelo de pirimidina

Nesta seção apresentaremos os resultados da interação de raios X moles com gelos de pirimidina ($C_4H_4N_2$). Discutiremos sobre as rotas de destruição, sobre os rendimentos de fotodessorção e faremos uma análise da energia cinética dos fragmentos iônicos fotodessorvidos. Na subseção final discutiremos sobre a contribuição, na abundância de íons nitrogenados em discos, pela destruição dos gelos de pirimidina.

Os resultados que apresentaremos foram publicados no ano 2013, em um trabalho intitulado: *X-ray photodesorption and proton destruction in protoplanetary discs: pyrimidine*, na revista MNRAS.

3.1.1 O papel prebiótico da pirimidina

A pirimidina consiste em um anel aromático com dois átomos de nitrogênio substituídos nas posições 1 e 3 do benzeno (ver figura 3.1). A sua importância astroquímica e astrobiológica reside na similaridade estrutural com as bases nitrogenadas uracila, timina e citosina, presentes no ADN e ARN. Nuevo, Milam e Sandford (2012) encontraram que gelos compostos de NH_3 :pirimidina e H_2O : NH_3 :pirimidina, irradiados com fótons UV, produzem uracila, citosina e glicina, resultado que exibe o potencial da pirimidina como precursor sintético, em condições interestelares, das matérias primas presentes no material genético.

A detecção de linhas não identificadas na faixa de emissão infravermelha dos PAHs, a $6.2 \mu m$ especificamente, na direção de nebulosas planetárias e de estrelas gigantes do ramo assintótico, suscita um desafio analítico, em que, através de experimentos, é explorada a atribuição de tais emissões aos PANHs (Hudgin, Bauschlicher e Allamandola 2005).

Os mecanismos de produção dos PANHs é uma questão que ainda precisa ser revelada. Acredita-se que moléculas como HCN e C_2H_2 participam da sua síntese (Mitchell, Huntress e Prasad 1979; Frenklach and Feigelson 1989). Ricca, Bauschlicher e Bakes (2001), através de métodos teóricos, estudaram a síntese de pequenos PANHs¹ em condições da atmosfera de Titã, onde HCN e C_2H_2 são compostos abundantes. Os resultados indicam que a síntese demanda um abastecimento energético de $\gtrsim 0.65$ eV molécula⁻¹, cuja fonte poderia

¹Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos nitrogenados com menos de trinta átomos de carbono.

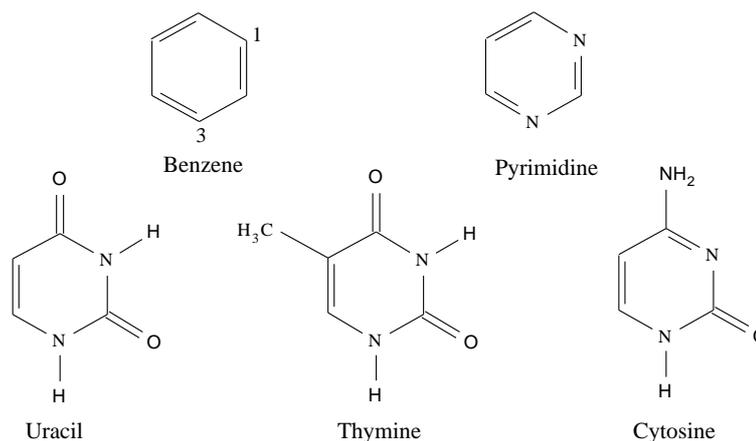


Figura 3.1: Estruturas moleculares do benzeno, pirimidina e das nucleobases uracila, timina e citosina. A pirimidina resulta da substituição de dois átomos de nitrogênio pelos carbonos presentes nas posições 1 e 3 do benzeno.

ser o fluxo UV do Sol e/ou partículas carregadas aceleradas na magnetosfera de Saturno.

Moléculas como C_6H_6 (benzeno), HC_3N e HC_5N também podem ser consideradas como possíveis precursores dos PANHs, que em objetos como a nebulosa protoplanetária CRL 618, são relativamente abundantes, exibindo densidades colunares de $N(C_6H_6) = 5 \times 10^{15}$, $N(HC_3N) = 8.3 \times 10^{16}$ e $N(HC_5N) = 1.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (Cernicharo et al. 2001; Thorwirth et al. 2003; Pardo, Cernicharo e Goicoechea 2005).

Estudos observacionais têm sido dedicados à procura da pirimidina, não obstante, os resultados não são contundentes. Kuan et al. (2003), em um levantamento na faixa do submilimétrico; na direção de três regiões de formação estelar, Sgr B2(N), Orion KL, e W51 e1/e2; detectaram emissões da pirimidina, porém, a baixa relação sinal-ruído (S/R) apenas permitiu lhes derivar limites de detecção por volta de 10^{13} cm^{-2} . Charnley et al. 2005 tentaram derivar as abundâncias dos pequenos PANHs piridina (C_5H_5N), pirimidina ($C_4H_4N_2$), quinolina e isoquinolina (ambas com fórmula C_9H_7N), na direção da estrela IRC+10216; porém, apenas obtiveram os limites de detecção para todas as espécies, exceto para a pirimidina.

Há um indício que poderia explicar a elusiva detecção da pirimidina: o número de átomos de nitrogênio presentes no anel aromático. Peeters et al. (2005) avaliaram a fotoestabilidade sob radiação UV de anéis aromáticos com 1, 2 e 3 átomos de nitrogênio, simulando as condições do MI difuso. Os resultados mostram que o tempo de meia-vida dessas espécies diminui, da escala de anos para dias, com o acréscimo de átomos de N no anel aromático. Outra razão que explicaria a baixa abundância de pequenos PANHs poderia ser a rapidez com que reagem quimicamente em fase condensada, gerando novas espécies com propriedades espectroscópicas diferentes. Elsila et al. (2006) observaram que misturas de isoquinolina (C_9H_7N) e H_2O condensadas a 20 K, sob o efeito de radiação UV, sofrem processos de oxidação provocando a degradação química do gelo.

3.1.2 Rotas de dissociação estimuladas por raios X

A figura 3.2(a) mostra os espectros de massas da destruição dos gelos de pirimidina pela irradiação com fótons de raios X de 394, 399 e 401 eV. Os íons, segundo a razão massa-carga (m/q), foram detectados em uma janela de tempo de ~ 310 ns, característica do modo do feixe “single-bunch” (§ 2.2). A análise qualitativa dos espectros foi realizada simulando o tempo de voo de uma matriz de íons com $1 \leq m/q \leq 80$ (§ 2.5.2). A análise quantitativa foi realizada deconvoluindo os picos para a obtenção das suas respectivas

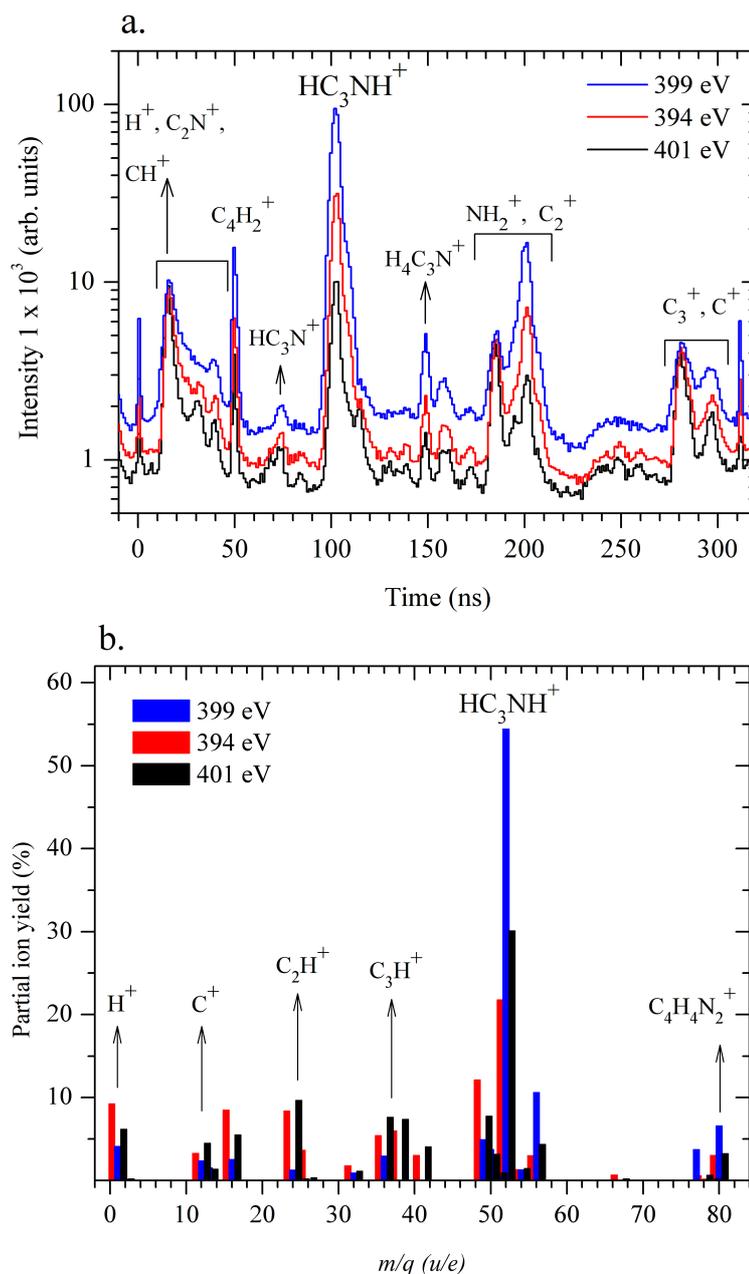


Figura 3.2: (a) Espectro de massas e (b) rendimento parcial iônico dos íons desorvidos pela destruição do gelo de pirimidina por fótons de raios X de 399 (azul), 394 (vermelho) e 401 eV (preto).

áreas (A_i) por meio do ajuste de Gaussianas. Logo, o rendimento parcial iônico (*partial ion yield*, PIY %), foi determinado por $PIY = (A_i / \sum A_i) \times 100$ %. A figura 3.2(b) mostra o rendimento parcial dos íons dessorvidos, por fótons de raios X de 394, 399 e 401 eV, dos gelos de pirimidina.

As rotas de fotodissociação são apresentadas na tabela 3.1. Particularmente, foram listadas as rotas para o processo de irradiação com fótons de 394 eV. O fragmento mais abundante, representando um 21.7 % do PIY, correspondeu ao íon de $m/q = 52$. Dois íons poderiam contribuir com essa porcentagem: HC_3NH^+ e $C_2N_2^+$; não obstante, vários autores reportam o HC_3NH^+ (cianoacetileno protonado) como o fragmento típico desse canal de dissociação. Fondren et al. (2007) analisaram a dissociação do gás pirimidina estimulada pelo bombardeio com íons. Nos resultados que eles reportaram, o íon HC_3NH^+ aparece com rendimentos por volta do 3 %.

Tabela 3.1: Rotas de fotodissociação do gelo de pirimidina estimuladas por fótons de raios X de 394 eV.

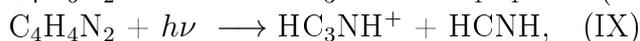
$C_4H_4N_2 + h\nu$	$\xrightarrow{6.35\%}$	$C_4H_4N_2^+ + e^-$
Íon	dissociação	Fragmento iônico* + Fragmento neutro**
$C_4H_4N_2^+$	$\xrightarrow{21.7\%}$	$(HC_3NH^+ \text{ ou } C_2N_2^+) + (HCNH \text{ ou } C_2H_4)$
	$\xrightarrow{12.1\%}$	$C_4H^+ + N_2H_3$
	$\xrightarrow{9\%}$	$H^+ + C_4H_3N_2$
	$\xrightarrow{8.4\%}$	$(NH_2^+ \text{ ou } CH_4^+) + (C_4H_2N \text{ ou } C_3N_2)$
	$\xrightarrow{8.4\%}$	$C_2^+ + C_2H_4N_2$
	$\xrightarrow{5.9\%}$	$(C_2N^+ \text{ ou } C_3H_2^+) + (C_2H_4N \text{ ou } CH_2N_2)$
	$\xrightarrow{5.4\%}$	$C_3^+ + CH_4N_2$
	$\xrightarrow{3.6\%}$	$(C_2H_2^+ \text{ ou } CN^+) + (C_2H_2N_2 \text{ ou } C_3H_4N)$
	$\xrightarrow{3.2\%}$	$C^+ + C_3H_4N_2$
	$\xrightarrow{3.0\%}$	$(HCN_2^+ \text{ ou } H_3C_2N^+) + (C_3H_3 \text{ ou } C_2HN)$
	$\xrightarrow{2.9\%}$	$C_2H_4N_2^+ + C_2$
	$\xrightarrow{2.7\%}$	$(C_4H_2^+ \text{ ou } C_3N^+) + (N_2H_2 \text{ ou } CH_4N)$
	$\xrightarrow{1.8\%}$	$N_2H_4^+ + C_4$
	$\xrightarrow{1.5\%}$	$CH^+ + C_3H_3N_2$
	$\xrightarrow{1.3\%}$	$H_4C_3N^+ + CN$
	$\xrightarrow{0.9\%}$	$(HC_3N^+ \text{ ou } C_4H_3^+) + (H_3CN \text{ ou } N_2H)$
	$\xrightarrow{0.6\%}$	$C_3H_3N_2^+ + CH$
	$\xrightarrow{0.6\%}$	$H_2^+ + C_4H_2N_2$
	$\xrightarrow{0.5\%}$	$H_3C_3N^+ + HCN$
	$\xrightarrow{0.15\%}$	$C_4H_3N_2^+ + H$

*Íons moleculares e seus possíveis isômeros;

**Fragmento neutro e seus possíveis isômeros.

Vall-Llosera et al. (2008) estudaram a dissociação da pirimidina, empregando como agente ionizante fótons com energias entre ~ 13 e 23 eV. Os resultados mostram que o HC_3NH^+ possui um rendimento ≥ 25 %. Esses autores também usaram como alvo as moléculas na fase gasosa: piridazina, pirazina e pirimidina, que são isômeros moleculares. Os resultados confirmaram a formação do íon HC_3NH^+ .

Schwell et al. (2008) encontraram que a dissociação de N-heterociclos, estimulada com radiação síncrotron, produz os seguintes canais para o benzimidazol ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$) e pirimidina



respectivamente. Os autores citados, através de estudos termoquímicos, confirmam que o íon que contribui em maior proporção é o cianoacetileno protonado, $m/q = 52$. Na seção (5.3) apresentaremos um estudo sobre a detecção do cianoacetileno (HC_3N) em sistemas protoestelares.

Levando em consideração as evidências experimentais sobre a produção do íon HC_3NH^+ , o fragmento neutro remanescente corresponderia ao HCNH , cuja $m/q = 28$. Tachikawa, Iyama e Fukuzumi (2003) ressaltam a importância do HCNH como um dos precursores, por mecanismos de dissociação, dos isômeros HCN e HNC presentes no MI.

O íon HC_3NH^+ foi detectado pela primeira vez na direção de TMC-1, exibindo uma densidade colunar de $\sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (Kawaguchi et al. 1994). O íon HC_3NH^+ é uma espécie astroquimicamente interessante, pois a presença de ligações múltiplas entre seus átomos de carbono e nitrogênio, que funcionam como centros de reatividade química, convertem esse íon em um potencial precursor de moléculas orgânicas complexas. Vários autores estudaram os mecanismos que o produzem. Em um dos trabalhos pioneiros, Knight et al. (1986) estudaram a reação entre o $c\text{-C}_3\text{H}_3^+$, íon de estrutura cíclica e que goza de elevada estabilidade em condições interestelares, com átomos de nitrogênio. Porém, a presença de elétrons π no plano da estrutura do anel $c\text{-C}_3\text{H}_3^+$ dificulta a adição do átomo de N, impedindo a culminação da reação. Takagi et al. (1999), valendo-se de métodos computacionais, estudaram a rota alternativa $\text{HC}\equiv\text{CH}^+ + \text{HN}\equiv\text{C} \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{NH}^+ + \text{H}$. Não obstante, a reação envolve a participação do isômero menos abundante HNC , pois a reação com HCN implicaria migração do hidrogênio via efeito túnel.

Foi identificado no espectro de massas um fragmento de $m/q = 51$ com rendimento iônico de apenas 0.9 %. Os íons que poderiam contribuir com essa porcentagem são HC_3N^+ e C_4H_3^+ , mas, segundo a discussão apresentada acima, é de se esperar que o HC_3N^+ seja o principal contribuinte. Ming-Fu et al. (2006) determinaram experimentalmente, que fótons com energias acima de 11.6 eV podem estimular dissociações da pirimidina gerando o HC_3N^+ . Em condições interestelares, o íon HC_3N^+ pode experimentar recombinação eletrônica ao capturar elétrons, produzindo os isômeros HCCCN , HCCNC e HNCCC . Estudos em TMC-1 indicam a seguinte proporção $[\text{HCCCN}]:[\text{HCCNC}]:[\text{HNCCC}] = 1000:8:1$ (Kawaguchi et al. 1992), de modo que a reação favorece a estrutura de um dado produto. Outros mecanismos de formação de HC_3N foram estudados por Fukuzawa e Osamura (1997), onde as reações $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CN}$ e $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HNC}$, por não possuírem energia de ati-

vação,² são cineticamente favoráveis.

Um pico de baixa intensidade foi atribuído ao fragmento de $m/q = 53$. O rendimento parcial correspondente foi de $\sim 0.5\%$. O fragmento neutro associado a esse canal de dissociação corresponderia à molécula HCN; estudos experimentais e teóricos demonstram que essa molécula é um fragmento típico da dissociação de pequenos PANHs. Outra opção seria a rota $C_4H_4N_2^+ \rightarrow C_2N_2H^+$ (cianogênio) + C_2H_3 ; não obstante, a protonação do cianogênio em um meio que se encontra em temperaturas baixas, típicas das regiões frias do MI, é um mecanismo pouco provável (Petrie, Millar e Markwick 2003).

Um fragmento de $m/q = 49$, correspondente ao íon $C\equiv C-C\equiv C-H^+$, foi identificado com um rendimento iônico de $\sim 12\%$. Senent e Hochlaf (2010) determinaram, por meio de métodos teóricos, que a molécula pode apresentar duas estruturas: uma com estrutura linear, onde o comprimento das ligações seria $C_1:C_2 = 1.2164 \text{ \AA}$, sendo C_1 e C_2 os carbonos nas posições 1 e 2 da molécula CCCCH, respectivamente, $C_2:C_3 = 1.3765 \text{ \AA}$, $C_3:C_4 = 1.2118 \text{ \AA}$ and $C_4:H = 1.0635 \text{ \AA}$. Ou, exibindo uma estrutura cíclica, cujas ligações teriam comprimentos de $C_1:C_2 = C_2:C_3 = 1.4555 \text{ \AA}$, $C_1:C_4 = C_3:C_4 = 1.3998 \text{ \AA}$ e $C_4:H$ ($\sphericalangle 180^\circ$) = 1.0707 \AA . Contudo, esses autores concluem que a estrutura cíclica é menos estável do que a linear.

O íon $CCCH^+$ ainda não foi detectado em condições interestelares, mas seus equivalentes neutro e ionizado negativamente, C_4H e C_4H^- , respectivamente, foram identificados na estrela carbonada IRC+10216, exibindo uma razão $[C_4H]/[C_4H^-] \approx 4200$ (Guélin, Green e Thaddeus 1978; Cernicharo et al. 2007).

Fragmentos iônicos de $m/q = 26$ e $m/q = 50$ foram identificados nos espectros de massas. As estruturas atribuídas foram $H-C\equiv C-H^+$ e $C_4H_2^+$, respectivamente. O rendimento de ambos os íons são inferiores a 4% . O íon $C_4H_2^+$ poderia apresentar-se em duas configurações: uma, onde ambos átomos de hidrogênio estão localizados em um dos extremos da cadeia linear, assim $H_2C=C=C=C^+$, tal estrutura é conhecida como cumuleno; outra, onde os átomos de hidrogênio estão localizados nos extremos, assim $H-C\equiv C-C\equiv C-H^+$, cujo nome é diacetileno ionizado. Ambas moléculas foram satisfatoriamente detectadas no MI. O cumuleno foi identificado em TMC-1 com uma densidade colunar de $\sim 7.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (Kawaguchi et al. 1991). Entretanto, o diacetileno ionizado foi detectado em CRL 618 com uma densidade de colunar de $\sim 1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (Cernicharo et al. 2001). Kawaguchi et al. (1991) encontraram que o cianoacetileno ionizado é energeticamente mais estável do que o cumuleno, de modo que é de se esperar que a maior contribuição no rendimento iônico da massa 50 seja pelo diacetileno ionizado.

Entre outros íons de interesse astroquímico, também foram identificados o C^+ , C_2^+ e C_3^+ , cujos PIY foram de ~ 3.2 , 8.4 e 5.4% , respectivamente.

²Leia-se, reações que possuem uma pequena barreira energética para acontecerem. No caso das reações exotérmicas, tais transferem energia para o meio.

3.1.3 Rendimento iônico de fotodessorção

O rendimento iônico de fotodessorção (Y_i , íons fóton⁻¹) permite-nos conhecer o número de íons desorvidos por fóton. Y_i foi determinado por meio de

$$Y_i = \frac{A_i}{n_{ph} N_b}, \quad (3.1)$$

onde A_i é a área do pico i ; n_{ph} , o número de fótons por pacote (*bunch*); e N_b , o número de pacotes que impactam o filme congelado durante a medição. Os parâmetros n_{ph} e N_b são fornecidos pelo sistema de aquisição de dados do LNLS quando o anel está sendo operado no modo *single-bunch* (§ 2.2). O parâmetro N_b é da ordem de 10^9 . O número de fótons incidentes sobre uma superfície de $\sim 2 \text{ mm}^2$, durante 60 ps (duração do pulso), é de cerca de ~ 1550 fótons bunch^{-1} , que corresponde a um fluxo de fótons de $\sim 5 \times 10^{11}$ fótons $\text{s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (Andrade, Rocco e Boechat-Roberty 2010), ver figura 2.2.

O rendimento de fotodessorção para vários íons, em função da energia dos fótons, está exibido na figura 3.3, cujas linhas sólidas evidenciam uma tendência de aumento de Y_i para energias ao redor da ressonância N 1s (399 eV). As transições de ressonância de camada interna ocorrem muito próximas do potencial de ionização, provocando assim um maior número de ionizações.

O elevado Y_i do íon HC_3NH^+ indica que a ruptura das ligações acontecem preferivelmente entre as ligações dos átomos 1,2 e 3,4 da pirimidina (ver posições dos átomos na figura 3.1). Na tabela 3.2 foram listados os valores de Y_i , em função da energia dos fótons, para vários íons identificados.

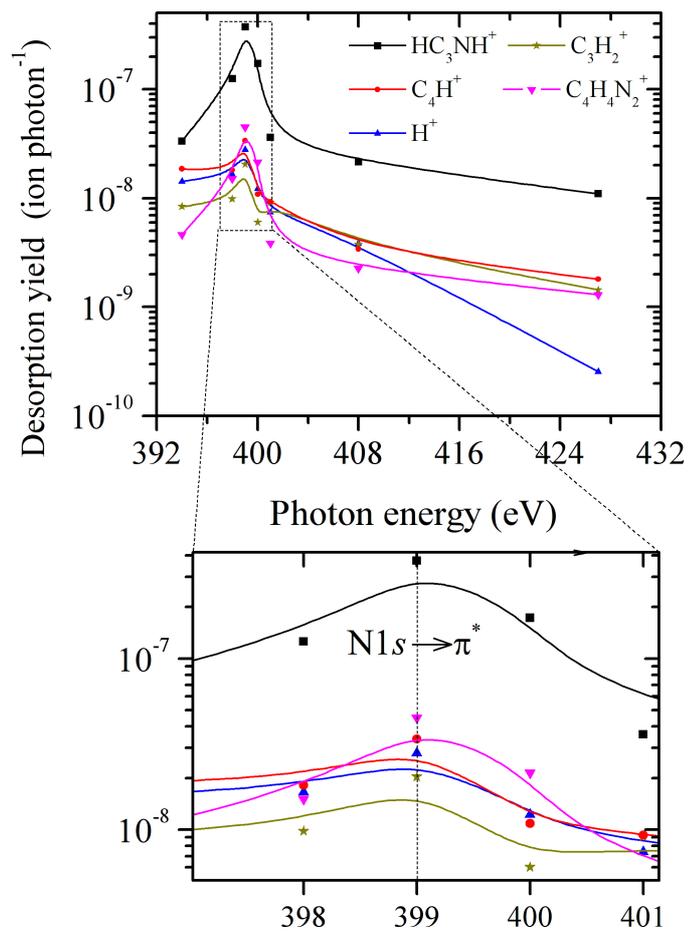


Figura 3.3: Rendimento dos íons fotodessorvidos do gelo de pirimidina em função da energia dos fótons de raios X. A energia da ressonância N 1s é de ~ 399 eV.

Tabela 3.2: Rendimento de fotodessorção (Y_i) para alguns íons desorvidos do gelo de pirimidina em função da energia dos raios X.

m/q	Fragmento iônico	Y_i íons fóton ⁻¹						
m/q		394 eV	398 eV	399 eV	400 eV	401 eV	408 eV	427 eV
1	H ⁺	$1.4(2) \times 10^{-8}$	$1.6(6) \times 10^{-8}$	$3(1) \times 10^{-8}$	$1.2(6) \times 10^{-8}$	$7(2) \times 10^{-9}$	$4(1) \times 10^{-9}$	$2(1) \times 10^{-10}$
2	H ₂ ⁺	$9(3) \times 10^{-10}$	$1.6(6) \times 10^{-8}$	$8(3) \times 10^{-10}$	$7(4) \times 10^{-10}$	$2(1) \times 10^{-10}$	-	-
12	C ⁺	$4.9(4) \times 10^{-9}$	$9.7(8) \times 10^{-9}$	$1.61(7) \times 10^{-8}$	$7.5(7) \times 10^{-9}$	$5.4(8) \times 10^{-9}$	$3.1(8) \times 10^{-9}$	$9(3) \times 10^{-10}$
13	CH ⁺	$2.3(4) \times 10^{-9}$	$2.4(9) \times 10^{-10}$	$1.0(5) \times 10^{-9}$	$3.4(9) \times 10^{-9}$	$1.6(5) \times 10^{-9}$	$8(2) \times 10^{-10}$	-
16	NH ₂ ⁺ ou CH ₄ ⁺	$1.30(4) \times 10^{-8}$	$1.53(1) \times 10^{-8}$	$1.7(3) \times 10^{-8}$	$9(1) \times 10^{-9}$	$6.5(3) \times 10^{-9}$	$2.6(3) \times 10^{-9}$	-
24	C ₂ ⁺	$1.3(1) \times 10^{-8}$	$7(3) \times 10^{-9}$	$9(3) \times 10^{-9}$	$6(2) \times 10^{-9}$	$1.1(1) \times 10^{-8}$	$7(2) \times 10^{-9}$	-
26	C ₂ H ₂ ⁺ ou CN ⁺	$6(4) \times 10^{-9}$	$5(1) \times 10^{-10}$	-	$4(1) \times 10^{-9}$	$4(2) \times 10^{-10}$	$8(3) \times 10^{-10}$	-
36	C ₃ ⁺	$8(3) \times 10^{-9}$	$9(6) \times 10^{-9}$	$2.04(6) \times 10^{-8}$	$6(3) \times 10^{-9}$	$9.1(5) \times 10^{-9}$	$3.7(4) \times 10^{-9}$	$1.4(3) \times 10^{-9}$
38	C ₂ N ⁺ ou C ₃ H ₂ ⁺	$9.2(8) \times 10^{-9}$	$2.16(9) \times 10^{-8}$	-	$1.2(5) \times 10^{-9}$	$9(3) \times 10^{-9}$	$2.8(6) \times 10^{-9}$	$4(2) \times 10^{-10}$
41	HCN ₂ ⁺ ou H ₃ C ₂ N ⁺	$4.6(7) \times 10^{-9}$	$8(5) \times 10^{-9}$	-	-	$5(2) \times 10^{-9}$	$2.0(8) \times 10^{-9}$	$8(3) \times 10^{-10}$
49	C ₄ H ⁺	$1.8(1) \times 10^{-8}$	$1.8(4) \times 10^{-8}$	$3.4(3) \times 10^{-8}$	$1.1(4) \times 10^{-8}$	$9(2) \times 10^{-9}$	$3.4(9) \times 10^{-9}$	$1.8(4) \times 10^{-9}$
50	C ₄ H ₂ ⁺ ou C ₃ N ⁺	$4.1(2) \times 10^{-9}$	$9.5(4) \times 10^{-9}$	$2.5(1) \times 10^{-8}$	$1.08(3) \times 10^{-8}$	$3.7(2) \times 10^{-9}$	$1.5(1) \times 10^{-9}$	$6(1) \times 10^{-10}$
51	HC ₃ N ⁺ ou C ₄ H ₃ ⁺	$1.5(2) \times 10^{-9}$	$2.0(3) \times 10^{-10}$	$2.7(3) \times 10^{-10}$	$1.4(1) \times 10^{-9}$	$1.1(4) \times 10^{-9}$	$3(1) \times 10^{-10}$	-
52	HC ₃ NH ⁺ ou C ₂ N ₂ ⁺	$3.34(6) \times 10^{-8}$	$1.25(1) \times 10^{-7}$	$3.73(3) \times 10^{-7}$	$1.73(2) \times 10^{-7}$	$3.59(7) \times 10^{-8}$	$2.14(3) \times 10^{-8}$	$1.09(4) \times 10^{-8}$
53	H ₃ C ₃ N ⁺	$8(3) \times 10^{-10}$	$9(4) \times 10^{-10}$	-	-	-	-	-
54	H ₄ C ₃ N ⁺	$2.0(1) \times 10^{-9}$	$3.8(2) \times 10^{-9}$	$8.7(2) \times 10^{-10}$	$5.1(3) \times 10^{-9}$	$1.7(1) \times 10^{-9}$	$7(1) \times 10^{-10}$	-
80	C ₄ H ₄ N ₂ ⁺	$4.6(8) \times 10^{-9}$	$1.5(5) \times 10^{-9}$	$4.5(3) \times 10^{-8}$	$2.1(3) \times 10^{-8}$	$4(2) \times 10^{-9}$	$2.3(7) \times 10^{-9}$	$1.3(3) \times 10^{-9}$

Nota: os números entre parênteses representam a incerteza.

3.1.4 Energia cinética de fotodessorção

A largura à meia altura dos picos (FWHM) contém informações sobre diferenças na velocidade de vôo de íons de igual massa. Guilhaus (1995) explica que a resolução em espectrometria de massas por tempo de vôo, parâmetro quantificado através da FWHM, é afetada pela (a) distribuição de velocidades de íons com igual m/q , (b) campos eletromagnéticos não homogêneos nos instrumentos, (c) colisões entre partículas e pelo (d) tempo de resposta do sistema de detecção.

Por causa da dificuldade de quantificar a contribuição de (b), (c) e (d), neste trabalho associamos a FWHM dos picos com o fator (a), que é o mais preponderante, por meio da seguinte expressão

$$\frac{t_v}{2\Delta t_v} = \frac{K_{pd} + qV}{\Delta K_{pd}}, \quad (3.2)$$

onde q é a carga da partícula, V o potencial de extração e, ΔK_{pd} e Δt_v são os intervalos de energia cinética dos íons dessorvidos e de tempo de vôo dos íons, respectivamente. Ao considerarmos que $qV \gg K_{pd}$ (Guilhaus 1995), a equação (3.2) se reduz a

$$\frac{t_v}{2\Delta t_v} \approx \frac{qV}{\Delta K_{pd}}.$$

Simulando as trajetórias de íons de igual massa, aumentando sistematicamente a energia de dessorção (K_{pd}) de 0 a 16 eV, em passos de 2 eV, foi possível associar os termos Δt_v e ΔK_{pd} . Nas figuras 3.4(a), (b) e (c) apresentamos o resultado, onde podemos ver a relação entre a FWHM dos picos e a energia cinética de dessorção para vários íons. Por outro lado, nas figuras 3.4(d), (e) e (f) apresentamos a velocidade dos íons associada ao intervalo de energia cinética de dessorção.

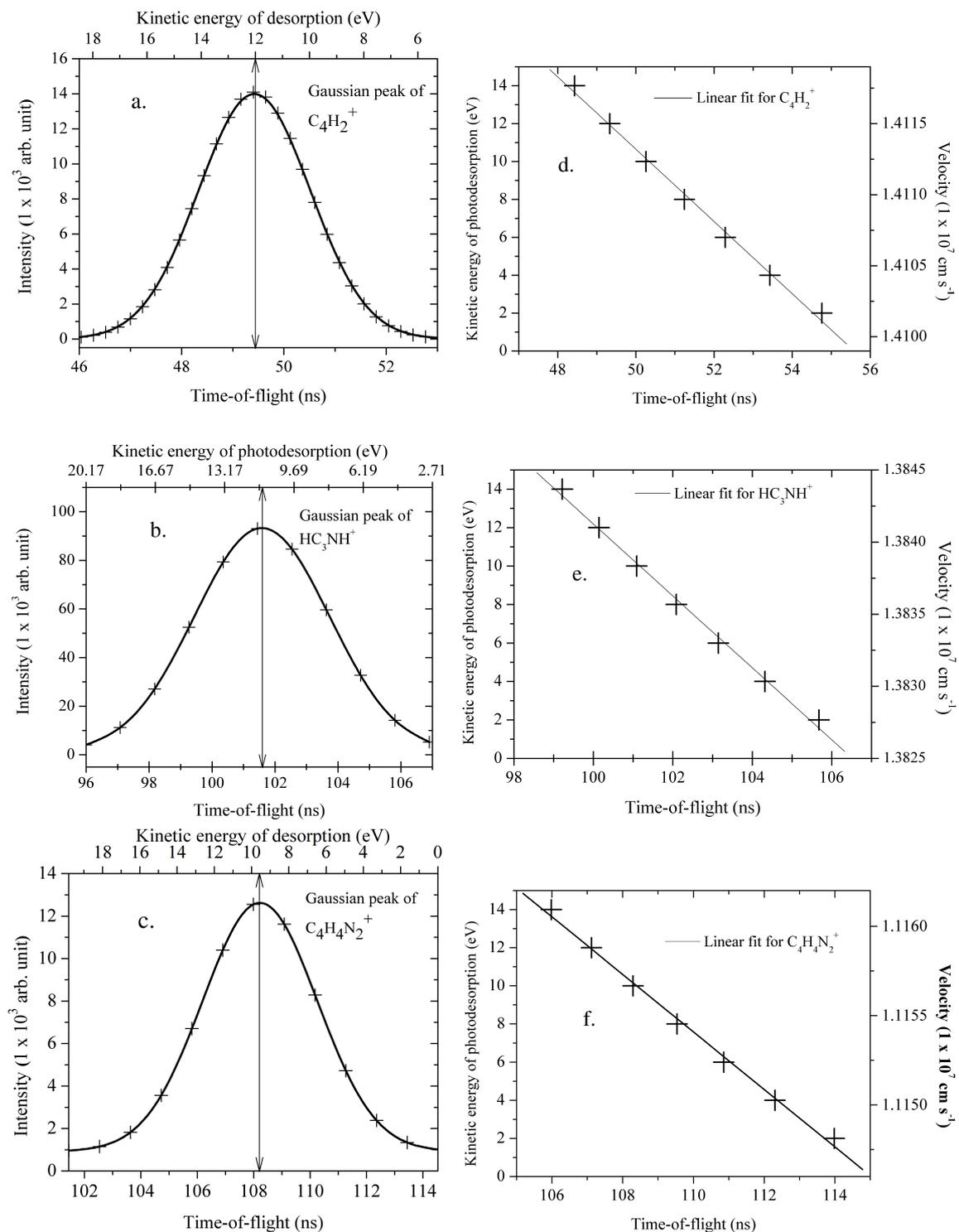


Figura 3.4: (a), (b) e (c) representam a correlação entre a FWHM e a energia cinética de desorção para os íons $C_4H_2^+$, HC_3NH^+ e $C_4H_4N_2^+$, respectivamente. As figuras (d), (e) e (f) representam o ajuste entre a energia cinética de desorção e o tempo de vôo dos íons correspondentes aos picos mencionados, respectivamente.

3.1.5 Produção de íons em discos protoplanetários

As protoestrelas possuem uma intensa atividade magnética, responsável pelo abrupto aumento na temperatura da matéria circundante, que pode atingir valores da ordem de 10^7 K (ver Getman et al. 2005). Os fenômenos magnetohidrodinâmicos, que produzem um “atrito radiativo” alimentado pela acreção do gás e da poeira, são responsáveis pela emissão de fótons energéticos via processo *Bremsstrahlung*, acompanhado também pela ejeção de núcleos atômicos e ventos estelares que viajam em direção ao DP, provocando a sua erosão (Feigelson e Montmerle 1999). Dados observacionais mostram que as protoestrelas possuem uma luminosidade em raios X (L_X), integrada de 0.2 a 2 keV, de 2.3×10^{30} erg s⁻¹ (Kastner et al. 2002).

Os fótons de raios X emitidos por objetos protoestelares afetam as propriedades físicas e químicas dos DP (§ 1.2.6). Diversos trabalhos demonstram que os raios X (i) são responsáveis pela dissociação e ionização do gás e da poeira presente nos DP (Walsh et al. 2012). Porém, outros agentes ionizantes como fótons UV e RC também participam desses processos, mas em menor proporção; (ii) que para regiões de densidade $n(\text{H}_2) < 10^8$ cm⁻³, os raios X são uma fonte eficiente de aquecimento Coulomb ou aquecimento por colisões inelásticas (Aresu et al. 2011); (iii) são uma das principais fontes, acima da radiação UV, da fotoevaporação do DP em distâncias menores que 70 UA (Ercolano et al. 2008; Owen et al. 2010).

A partir dos resultados obtidos experimentalmente, foi usado um modelo radiativo para estimar o efeito que teria a destruição dos gelos, estimulada por raios X, em um DP. A primeira questão que devemos estimar é o fluxo de fótons de raios X (F_X , fótons cm⁻² s⁻¹), em função da distância à protoestrela. Para isso usamos a expressão

$$F_X = \frac{L_X}{4\pi(z^2 + R^2)h\nu} \exp(-\tau), \quad (3.3)$$

onde, como mencionamos anteriormente, L_X é a luminosidade em raios X de uma protoestrela TW-Hydrae, $h\nu$ é a energia dos raios X, R e z são as distâncias nas componentes radial e vertical do DP, respectivamente, de modo que a combinação $r = (z^2 + R^2)^{1/2}$ corresponderia à distância a qualquer ponto desde a protoestrela (Andrade et al. 2010, Mendoza et al. 2013). A profundidade óptica do DP (τ) é dada por

$$\tau = \sigma_H \left(\frac{E}{1 \text{ keV}} \right)^\alpha N, \quad (3.4)$$

onde σ_H (cm²) é a seção de choque de fotoabsorção para o átomo de hidrogênio, E é a energia em keV dos fótons, adotamos $E = 394$ eV; α é uma constante que, para fótons, com energias entre 0.5 e 10 keV, é igual a 3.4 (para mais informação, ver Gorti e Hollenbach 2004), N é a densidade colunar do hidrogênio (cm⁻²).

Nós avaliamos a equação (3.4) para dois perfis de densidade de hidrogênio, da ordem de 10^6 e 10^7 cm⁻³. Escolhemos esses valores baseados no modelo bidimensional de distribuição de gás apresentado em Walsh, Millar e Nomura (2010).

Usando o rendimento de fotodessorção (Y_i), determinado por meio da equação (3.1), estimamos o fluxo de íons fotodessorvidos da superfície de um manto congelado (f_i , íons cm⁻² s⁻¹) como

$$f_i = F_X Y_i.$$

A taxa de produção de íons (Γ_i , íons $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$), estimulada pela irradiação dos gelos com raios X, foi determinada usando

$$\Gamma_i = n_{gr} \sigma_{gr} f_i X, \quad (3.5)$$

onde n_{gr} é a densidade numérica dos grãos de poeira, por nós usada como $n_{gr} = n(\text{gás})/100$; σ_{gr} é a área da seção reta do grão de poeira, dada por $\sigma_{gr} = \pi a^2$ (cm^2), sendo a o tamanho dos grãos de poeira, da ordem de μm ; X é a fração hipotética da molécula contida nos mantos de gelo, neste caso, a pirimidina. Nesse sentido, Öberg, Wilner e Andrews (2011) determinaram a composição média de mantos de gelo na direção de regiões de formação estelar. Os resultados indicam que o conteúdo de moléculas voláteis em gelos não supera 10 %, sendo H_2O o 90 % restante. Por conseguinte, estimamos a produção de íons considerando um manto de gelo com uma porcentagem de pirimidina $X \leq 10$ %.

Na tabela 3.3 são exibidos as taxas de produção, em função da distância à protoestrela, do íon HC_3NH^+ , onde foram considerados porcentagens de pirimidina de 2, 4 e 6 %.

Tabela 3.3: Taxa de produção do íon HC_3NH^+ em função da distância à protoestrela central, considerando uma porcentagem de pirimidina no gelo de 2, 4 e 6 %. Em (a) e (b) considerando perfis de densidade de hidrogênio de 1×10^6 e $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, respectivamente.

(a) Quando $n(\text{H}) = 1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$

Distância UA	Profundidade óptica (τ)	Fluxo de fótons 1×10^7 fótons $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$\Gamma(\text{HC}_3\text{NH}^+)$ 1×10^{-10} íons $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$		
			2 %	4 %	6 %
10	0.039	1230	288(2)	576(5)	865(7)
20	0.078	295.6	69.2(6)	138(1)	208(2)
30	0.117	126.3	29.6(2)	59.2(5)	88.8(7)
40	0.157	68.33	16.0(1)	32.0(2)	48.0(4)
50	0.196	42.05	9.85(8)	19.7(1)	29.6(2)
60	0.235	28.07	6.58(5)	13.2(1)	19.7(1)
70	0.274	19.83	4.65(4)	9.29(7)	13.9(1)
80	0.314	14.59	3.42(3)	6.84(5)	10.3(8)
90	0.353	11.09	2.59(2)	5.19(4)	7.79(6)
100	0.392	8.63	2.02(2)	4.05(3)	6.07(5)
110	0.432	6.86	1.61(1)	3.22(2)	4.82(4)
120	0.471	5.54	1.29(1)	2.59(2)	3.89(3)

(b) Quando $n(\text{H}) = 1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$

Distância UA	Profundidade óptica (τ)	Fluxo de fótons 1×10^5 fótons $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$\Gamma(\text{HC}_3\text{NH}^+)$ 1×10^{-12} íons $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$		
			2 %	4 %	6 %
10	0.393	8637.1	20242(163)	40484(325)	60726(488)
20	0.786	1457.8	3416(27)	6833(55)	10249(82)
30	1.178	4374.3	1025(8)	2050(16)	3075(25)
40	1.571	1661.2	389(3)	779(6)	1168(9)
50	1.964	717.8	168(1)	336(3)	505(4)
60	2.357	336.5	78.87(6)	157(1)	237(2)
70	2.749	166.9	39.12(3)	78.2(6)	117.4(9)
80	3.143	86.29	20.22(2)	40.4(3)	60.7(5)
90	3.535	46.03	10.79(9)	21.6(2)	32.4(3)
100	3.928	25.17	5.89(5)	11.79(9)	17.7(1)
110	4.321	14.04	3.29(3)	6.58(5)	9.87(8)
120	4.714	7.968	1.86(1)	3.73(3)	5.60(4)

Nota: os números entre parênteses representam a incerteza.

Os resultados mostram uma diminuição na taxa da produção do íon HC_3NH^+ à medida que aumenta a distância à protoestrela. Assim, também, podemos notar que a taxa cai mais acentuadamente no modelo onde consideramos um perfil de densidade de hidrogênio maior, 10^7 cm^{-3} . Essas tendências estão associadas à variação na profundidade óptica, pois à medida que o meio fica mais opaco, a radiação é atenuada pelo gás e se reduz o número de fótons que estariam disponíveis para estimular os processos de ionização, dissociação e dessorção nos mantos de gelo.

3.1.6 Enriquecimento molecular do disco

Com o objetivo de expressar os resultados obtidos em magnitudes típicas da Astronomia, foi determinada a densidade colunar do HC_3NH^+ . Para isso, avaliamos as taxas de produção, $\Gamma_i(\text{HC}_3\text{NH}^+)$, em um período de 1×10^6 anos. Nas figuras 3.5(a) e (b) apresentamos o resultado, onde podemos ver o comportamento da densidade colunar do íon em função da distância à protoestrela. Na tabela 3.4 foram listados os valores.

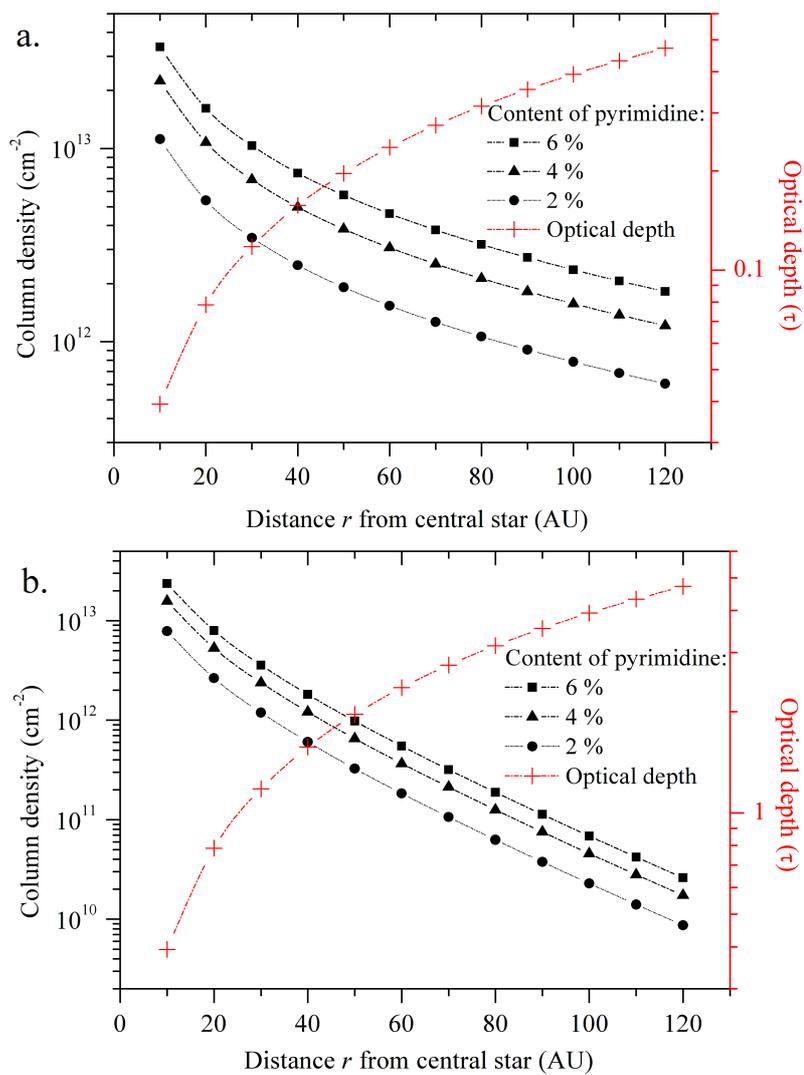


Figura 3.5: Densidade colunar de HC_3NH^+ , em função da distância r à protoestrela. Considerando (a) $n(\text{H}) = 1 \times 10^6$ e (b) $n(\text{H}) = 1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ e, porcentagens de pirimidina no gelo de 2, 4 e 6 %.

Tabela 3.4: Densidade colunar do íon HC_3NH^+ em função da distância à protoestrela central, considerando uma porcentagem de pirimidina no gelo de 2, 4 e 6 %. Em (a) e (b) considerando perfis de densidade de hidrogênio de 1×10^6 e $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, respectivamente.

a. $n(\text{H}) = 1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$					
Distância UA	Profundidade optica (τ)	Fluxo de fótons 1×10^7 fótons $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$N(\text{HC}_3\text{NH}^+)$ $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$		
			2 %	4 %	6 %
10	0.039	1230	111.9(9)	223(2)	335(3)
20	0.078	295.6	53.8(4)	107(9)	161(1)
30	0.117	126.3	35.5(3)	68.9(5)	103.5(8)
40	0.157	68.33	24.9(2)	49.7(4)	74.6(6)
50	0.196	42.05	19.1(1)	38.3(3)	57.4(5)
60	0.235	28.07	15.3(1)	30.7(2)	45.9(4)
70	0.274	19.83	12.6(1)	25.3(2)	37.9(3)
80	0.314	14.59	10.63(8)	21.2(2)	31.8(2)
90	0.353	11.09	9.08(7)	18.2(1)	27.2(2)
100	0.392	8.63	7.86(6)	15.7(1)	23.6(2)
110	0.432	6.86	6.87(5)	13.7(1)	20.6(2)
120	0.471	5.54	6.05(5)	12.11(9)	18.2(1)
b. $n(\text{H}) = 1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$					
Distância UA	τ	Fluxo de fótons 1×10^5 fótons $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$N(\text{HC}_3\text{NH}^+)$ $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$		
			2 %	4 %	6 %
10	0.393	8637.1	7860(63)	15721(126)	23582(189)
20	0.786	1457.8	2653(62)	5307(42)	7960(64)
30	1.178	4374.3	1194(10)	2388(19)	3583(28)
40	1.571	1661.2	604(4)	1209(9)	1814(14)
50	1.964	717.8	326(3)	653(5)	979(8)
60	2.357	336.5	183(1)	367(3)	551(4)
70	2.749	166.9	106.3(8)	212(2)	319(2)
80	3.143	86.29	62.8(5)	125.6(1)	188.5(1)
90	3.535	46.03	37.7(3)	75.4(6)	113.1(9)
100	3.928	25.17	22.9(1)	45.8(4)	68.7(5)
110	4.321	14.04	14.1(1)	28.1(2)	42.2(3)
120	4.714	7.968	8.7(6)	17.4(1)	26.1(2)

Nota: os números entre parênteses representam a incerteza.

Os resultados do modelo mostram densidades colunares do íon HC_3NH^+ , compreendidas entre $\sim 5 \times 10^9$ e $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, que estariam de acordo com os valores reportados na literatura. Por exemplo, Kawaguchi et al. (1994) determinaram uma densidade colunar, para a nuvem TMC 1, por volta de $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Não obstante, não pudemos comparar nosso resultado com valores observacionais em DP, pois o íon ainda não foi detectado nesses ambientes. Em um trabalho recente, Chapillon et al. (2012) reportaram a primeira detecção da molécula HC_3N no disco protoplanetário DM Tau.

Levando em consideração que as abundâncias das espécies químicas no MI dependem do balanço entre as taxas de formação e de destruição, na tabela 3.5 nós listamos as principais reações de formação e destruição do íon HC_3NH^+ na fase gasosa. Destacamos a equação (XIV) dessa tabela, cujo coeficiente α é o maior, e que corresponde à recombinação eletrônica do íon HC_3NH^+ para produzir HC_3N , pois essa molécula foi detectada recentemente em DP (Chapillon et al. 2012).

Com o objetivo de estimar a contribuição que teria a fotodessorção de íons, no enriquecimento da fase gasosa de DP, comparamos as taxas de produção do HC_3NH^+ na fase gasosa, através da reação (X) da tabela 3.5, e na fase condensada, obtida experimentalmente.

A taxa de produção da reação (X) (Γ_{pg} , íons $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) é dada por

$$\Gamma_{pg} = \frac{dn(\text{HC}_3\text{NH}^+)}{dt} = kn(\text{H}_3^+)n(\text{HC}_3\text{N}), \quad (3.6)$$

onde $n(\text{H}_3^+)$ e $n(\text{HC}_3\text{N})$ são as densidades de H_3^+ e HC_3N , respectivamente, e k é determinado através da equação (1.2) (§ 1.1.1); nas figuras 3.6(a) e (b) apresentamos o comportamento do coeficiente cinético k , em função da temperatura, para os processos listados na tabela 3.5. Para determinar (3.6), os valores de $n(\text{H}_3^+)$ e $n(\text{HC}_3\text{N})$ foram

Tabela 3.5: Reações de (a) formação e (b) destruição do íon HC_3NH^+ em condições interestelares. Informações tomadas da base de dados “UMIST *Rate 12*”.

(a)		
Equação	Formação de HC_3NH^+	α
	$a + b \longrightarrow \text{HC}_3\text{NH}^+ + c$	$\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$
(X)	$\text{H}_3^+ + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{HC}_3\text{NH}^+ + \text{H}_2$	9.1×10^{-9}
(XI)	$\text{H}^+ + \text{CH}_2\text{CHCN} \longrightarrow \text{HC}_3\text{NH}^+ + \text{H}_2$	7.5×10^{-9}
(XII)	$\text{HN}_2^+ + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{HC}_3\text{NH}^+ + \text{N}_2$	4.2×10^{-9}
(XIII)	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{HC}_3\text{NH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	4×10^{-9}
(b)		
Equação	Destruição de HC_3NH^+	α
	$\text{HC}_3\text{NH}^+ + e^- \longrightarrow c + d$	$\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$
(XIV)	$\text{HC}_3\text{NH}^+ + e^- \longrightarrow \text{HC}_3\text{N} + \text{H}$	7.31×10^{-7}
(XV)	$\text{HC}_3\text{NH}^+ + e^- \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CN}$	7.2×10^{-7}
(XVI)	$\text{HC}_3\text{NH}^+ + e^- \longrightarrow \text{HNC}_3 + \text{H}$	7.50×10^{-8}
(XVII)	$\text{HC}_3\text{NH}^+ + e^- \longrightarrow \text{C}_3\text{N} + \text{H}_2$	4.9×10^{-8}

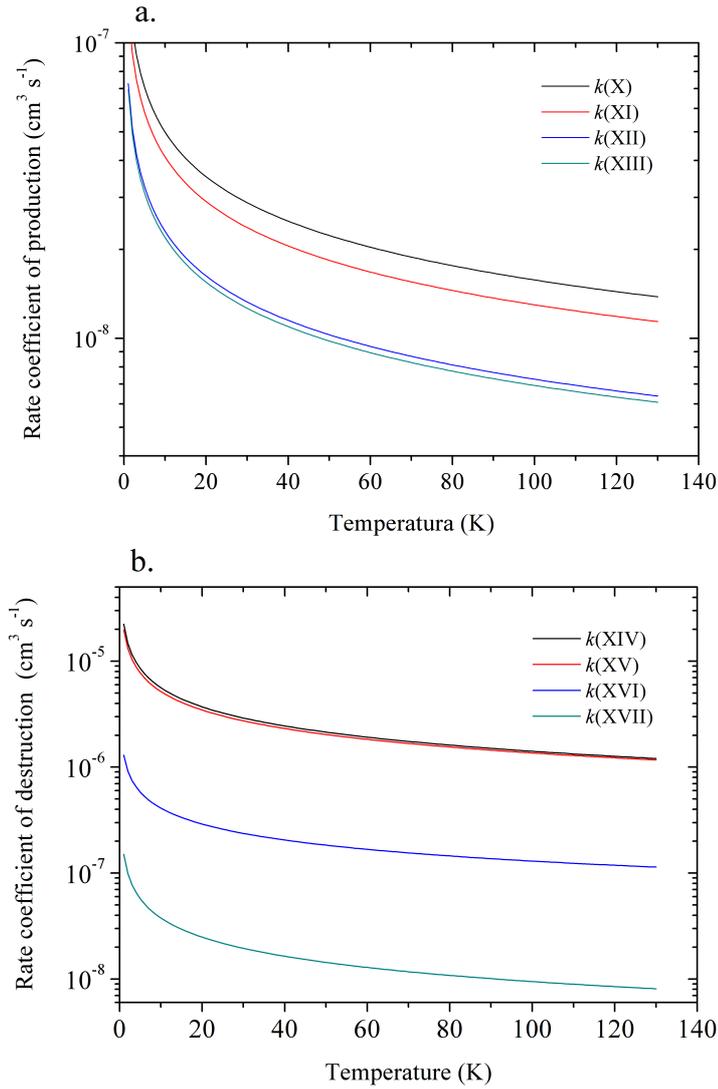


Figura 3.6: Comportamento do coeficiente cinético k para os processos de (a) produção e (b) destruição, listados na tabela 3.5, do íon HC_3NH^+ em função da temperatura.

tomadas dos trabalhos de Chapillon et al. (2012) e Öberg et al. (2011). Por exemplo, eles determinaram, para o sistema DM Tau, a uma distância do objeto central de ~ 300 UA, uma densidade colunar de $\text{HC}_3\text{N} \leq 3.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ e uma abundância de $\text{H}_3^+ < 3 \times 10^{-10}$. Considerando as densidades numéricas associadas a esses valores, o valor calculado de Γ_{pg} , para a equação (X), foi de $\sim 3.6 \times 10^{-16} \text{ íons cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Por outro lado, a taxa de produção que nós determinamos para o íon HC_3NH^+ , através do processo da fotodessorção do gelo, para um ponto no disco a ~ 300 UA da protoestrela, é de aproximadamente $5.1 \times 10^{-16} \text{ íons cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Se nós considerarmos que a presença do íon HC_3NH^+ depende da reação (X) e do processo de fotodessorção do gelo, ou seja: $\Gamma_i + \Gamma_{pg} \equiv 100 \%$, a contribuição que teria a fotodessorção seria por volta do 60 %. Esse valor indicaria que a fotodessorção de íons da superfície dos gelos pode funcionar como um mecanismo de injeção de espécies químicas na fase gasosa nos DP.

Sobre o tempo de meia-vida da pirimidina ($t_{1/2}$), estudos indicam que os N-heterociclos são suscetíveis a serem destruídos por radiação UV. Nós determinamos $t_{1/2}$ da pirimidina através de

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{ph}},$$

onde k_{ph} é a taxa de destruição dada por

$$k_{ph} = \sigma_{ph-d}(E)F_X(E),$$

onde σ_{ph-d} é a seção de choque de fotodissociação e $F_X(E)$ é o fluxo de fótons (equação 3.3), os quais dependem da energia dos fótons de raios X. Em primeira instância, nós podemos considerar que a seção de choque da fotodissociação da pirimidina, na ressonância N 1s (399 eV), é da mesma ordem da seção de choque de fotoabsorção, cujo valor é $1.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.³ Considerando isto, na figura 3.7 apresentamos o tempo de meia-vida da pirimidina, para os perfis $n(\text{H}) = 1 \times 10^6$ e $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, em função da distância à protoestrela.

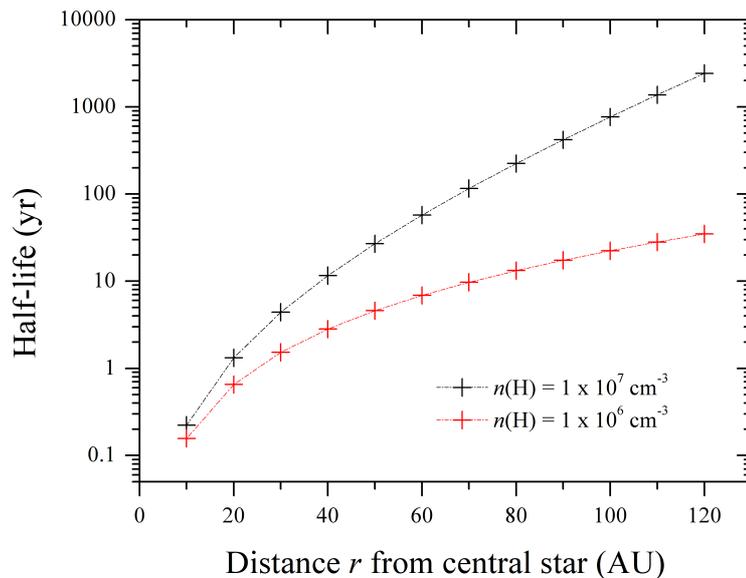


Figura 3.7: Tempo de meia-vida da pirimidina em discos protoplanetários. As curvas vermelha e preta correspondem a perfis de densidade de hidrogênio de 1×10^6 e $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, respectivamente.

Em comparação com Peeters et al. (2005), que determinaram para a pirimidina, em condições do MI difuso, um tempo de meia-vida de ~ 8.1 anos, nós encontramos que a pirimidina teria um tempo de meia-vida dessa ordem, num DP, a uma distância de 40 UA da protoestrela.

³Tomado da base de dados Hitchcock Group Home of the Canada Research Chair in Materials Research/CLS-CCRS, available at <http://unicorn.mcmaster.ca/corex/cedb-title.html>

3.2 Fotodessorção do gelo de formiato de metila

Nesta seção estudaremos os mecanismos de fotoionização, fotodissociação e fotodessorção, estimulados por fótons de raios X, de gelos de formiato de metila (HCOOCH_3). A análise dos espectros de massa foi feita usando a mesma metodologia implementada para os dados da pirimidina (§ 3.1). Na subseção final, apresentaremos um modelo sobre a distribuição de íons fotodessorvidos em um disco protoplanetário.

Os resultados que apresentaremos pretendemos publicá-los em um trabalho intitulado: *X-ray photodesorption in protoplanetary discs: methyl formate*, na revista MNRAS.

3.2.1 Os isômeros $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

Os isômeros moleculares $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, cujas estruturas HCOOCH_3 , CH_3COOH e HOCH_2COH correspondem ao formiato de metila, ácido acético e glicolaldeído, respectivamente, são o primeiro trio isomérico detectado no MI. Na figura 3.8, apresentamos as estruturas desses isômeros. As três moléculas têm sido detectadas em várias regiões, suas abundâncias exibem uma tendência: o formiato de metila sempre é o mais abundante. Por exemplo, na

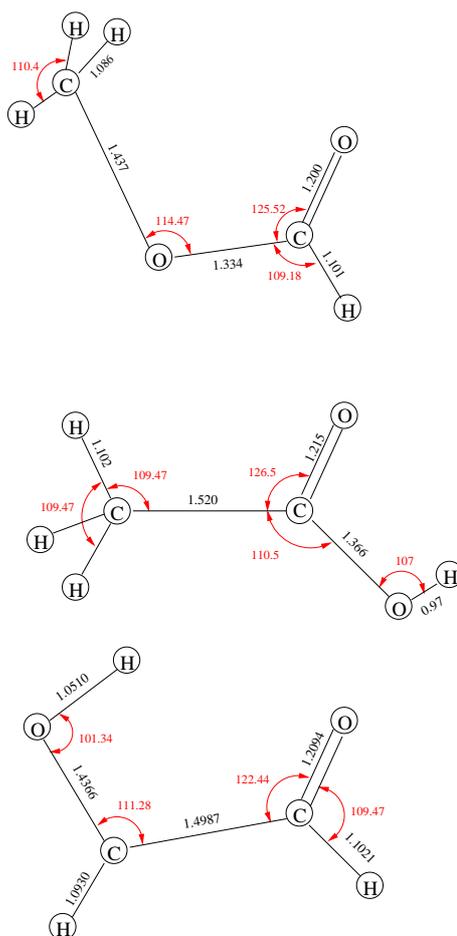


Figura 3.8: Estruturas moleculares do formiato de metila (HCOOCH_3), ácido acético (CH_3COOH) e glicolaldeído (HOCH_2COH). Estruturas tomadas dos modelos apresentados no apêndice B.

literatura são relatadas proporções de $\text{HCOOCH}_3:\text{HOCH}_2\text{COH}:\text{CH}_3\text{COOH}$ de $\sim 26:4:1$ em Sgr B2(N) (Hollis, Lovas e Jewell 2000). Shiao et al. (2010), através do interferômetro IRAM, estudaram a distribuição de CH_3COOH e HCOOCH_3 na direção da fonte G19.61-0.2. Na figura 3.9 exibimos o resultado do trabalho citado, onde claramente observa-se o HCOOCH_3 mais espalhado do que o CH_3COOH . Esses autores também determinaram a razão $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.2[\text{HCOOCH}_3]$.

Favre et al. (2011) obtiveram, para a fonte Orion KL, uma densidade colunar de HCOOCH_3 de $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Esses autores também procuraram emissões de CH_3COOH e HOCH_2COH , mas os resultados foram negativos, apenas derivaram razões nos limites de detecção, a saber $[\text{HCOOCH}_3]:[\text{CH}_3\text{COOH}] \sim 50:1$ e $[\text{HCOOCH}_3]:[\text{HOCH}_2\text{COH}] \sim 300:1$.

Friedel e Weaver (2012) realizaram um mapa da distribuição das moléculas HCOOCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ e $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ na região Orion KL. Uma coisa que chama a atenção dos resultados que eles relatam é que o mapa da emissão de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ e $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ aparece correlacionado com o mapa da emissão de SiO, que seria um indicador da presença de poeira, enquanto que o mapa de HCOOCH_3 não exhibe essa correlação. Embora falem mais estudos, esse comportamento poderia ser um indício de que o formiato de metila não é estritamente formado na superfície dos grãos, ou, que a fonte estudada possui uma dinâmica desacoplada entre o gás e a poeira. Na mesma região, Brouillet et al. (2013) discutem sobre a correlação espacial existente entre HCOOCH_3 e CH_3OCH_3 . Eles concluem que, devido à similaridade química entre essas moléculas, tais poderiam ser produzidas a partir de precursores químicos em comum. Nesse sentido, Horn et al. (2004) propuseram as espécies CH_3OH , CH_3^+ e HCOOH como potenciais precursores.

Em regiões protoestelares, Sakai, Sakai e Yamamoto (2007) detectaram transições do formiato de metila na fonte MMS3, que é uma região que contém uma protoestrela de classe 0 de alta massa. A abundância de HCOOCH_3 que eles derivaram, para uma região com temperaturas rotacionais entre 50 e 250 K, está compreendida entre $\sim 7 \times 10^{-9}$ e

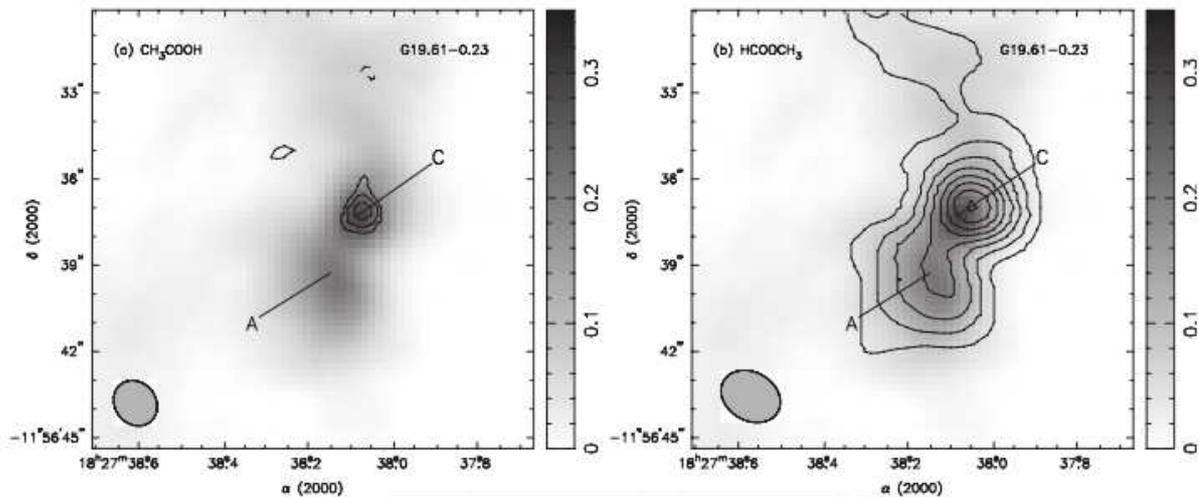


Figura 3.9: Distribuição de (a) CH_3COOH e (b) HCOOCH_3 na fonte G19.61-0.23. O gradiente cinza está em unidades de mJy beam^{-1} . As linhas de contorno mostram como, ao longo das componentes A e C, o HCOOCH_3 está mais espalhado do que o CH_3COOH (Shiao et al. 2010).

5×10^{-8} .

Os resultados dos autores citados anteriormente, permite-nos inferir que a natureza das ligações dos isômeros $C_2H_4O_2$, onde participam elétrons π e σ , determina a estabilidade dessas moléculas em condições interestelares, sendo, aparentemente, o grupo funcional éster ($-C(=O)O-R-$), presente no formiato de metila, a configuração que oferece melhor estabilidade química.

Vários autores têm abordado a formação dos isômeros $C_2H_4O_2$ experimental e teoricamente. Modica e Palumbo (2010) demonstraram que misturas de gelos, compostos em uma proporção $CO:CH_3OH = 1.6:1$, bombardeadas com prótons, conduzem à formação de $HCOOCH_3$. Em um experimento similar, Bennet e Kaiser (2007) bombardearam um gelo, de composição $CO:CH_3OH = 2:1$, com elétrons de energias da ordem dos keV. Eles identificaram a formação de $HCOOCH_3$ e $HOCH_2COH$, esse último, com uma eficiência menor.

Occhiogrosso et al. (2011) condensaram sobre um substrato de silício, submetido a uma temperatura de 16 K, uma mistura de CO e CH_3OH . Eles determinaram, após a irradiação do gelo com prótons de 200 keV, uma taxa de formação de $HCOOCH_3$ da ordem de 10^{-18} s. Contudo, os autores concluem que essa grandeza não explicaria a abundância de formiato de metila em objetos tipo *hot cores* e *hot corinos*.

Em um trabalho teórico, Garrod e Herbst (2006) explicam a formação de formiato de metila a partir de reações onde participam gases e gelos. A reação proposta é: $HCO + CH_3O \rightarrow HCOOCH_3$, onde as moléculas HCO e CH_3O seriam formadas previamente a partir da hidrogenação do CO em mantos congelados. Esses autores explicam que o sucesso do mecanismo proposto dependeria de processos que aumentem a temperatura do meio, por exemplo, de ~ 10 a 100 K.

O problema da abundância dos isômeros $C_2H_4O_2$ é um exemplo de como as técnicas observacionais, experimentais e teóricas devem se juntar para explicar as propriedades de moléculas em condições interestelares.

3.2.2 Rotas de dissociação estimuladas por raios X

Os espectros de massas dos íons dessorvidos do gelo de formiato de metila, fotodessorvidos por raios X de 300 e 517 eV, são mostrados na figura 3.10. Como podemos observar, os picos nos espectros aparecem convoluídos por causa da janela de tempo de detecção, associada ao modo de feixe *single-bunch*, de aproximadamente 311 ns. A identificação dos picos foi realizada através da simulação dos tempos de voo de íons com $m/q \leq 60$ (§ 2.5.2). Foram identificados em torno de quinze fragmentos iônicos, produzidos pela interação dos fótons com a amostra congelada. O rendimento parcial iônico, para cada pico identificado, determinou-se através de $\% = (A_i / \sum A_i) \times 100 \%$, onde A_i é a área de cada pico. Na tabela 3.6 apresentamos as rotas de dissociação com seus respectivos rendimentos iônicos.

Os íons com $m/q = 1, 13, 15, 28$ e 31 , representam aproximadamente 85 % dos canais dissociativos sugeridos. Esses íons correspondem as espécies H^+ , CH^+ , CH_3^+ , CO^+ e CH_3O^+ , respectivamente. Seligueri et al. (1997) estudaram a fotoabsorção do formiato de metila deuterado ($DCOOCH_3$), estimulada por raios X de energias entre 280 e 310 eV

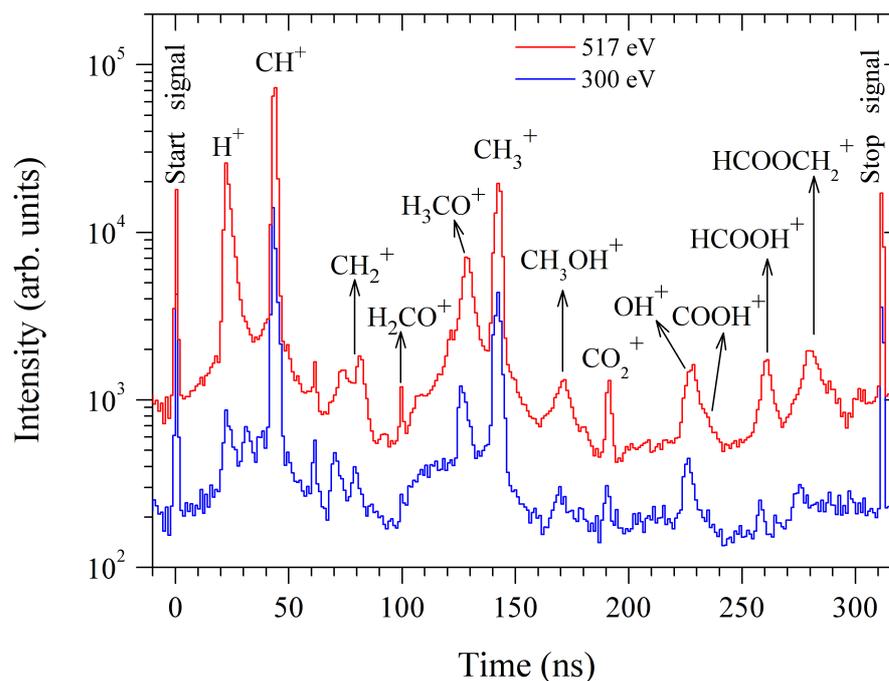


Figura 3.10: Espectros de massas dos íons desorvidos dos gelos de formiato de metila estimulada por raios X de 300 e 517 eV, histogramas azul e vermelho, respectivamente.

e 520 e 560 eV. Como esses autores identificaram tanto H^+ quanto D^+ , podemos dizer que o rendimento iônico do H^+ , determinado no nosso experimento, pode dever-se à perda do hidrogênio em qualquer um dos extremos da molécula, ou seja, o íon pode provir da ligação H-C- ou $-\text{CH}_3$.

Ikeura-Sekiguchi et al. (2001) realizaram experimentos de dissociação do HCOOCH_3 ($T = 298 \text{ K}$) estimulada por raios X na ressonância $\text{C } 1s$. Esses autores também identificaram os íons H^+ , C^+ , CH^+ , CH_3^+ e CO^+ . A respeito do CH^+ , eles sugerem que poderia ser um subproduto por causa da excitação com posterior dissociação do grupo CH_3 : $\text{C } 1s(\text{CH}_3) \rightarrow \pi^*(\text{CH}_3)$, ver Fantuzzi et al (2011). Essa conclusão chama a atenção, pois nós determinamos uma forte contribuição dos fragmentos CH^+ e CH_3^+ , aproximadamente 45 % e 25 %, respectivamente. Logo, poderíamos dizer que parte do CH^+ identificado provém da dissociação do CH_3^+ .

Lee (2008), usando a radiação UV, estudou a dissociação de DCOOCH_3 . Ele detectou fragmentos como CO_2 , CH_3OD , DCO , CH_3O , CO , CH_3 e D . A presença do deutério em fragmentos oxigenados como CH_3OD , sugere que deve haver algum rearranjo molecular que permita a migração do átomo de deutério. Esses rearranjos vêm sendo estudados desde meados do século XX. Autores como Godbole e Kebarle (1962) e Raalte e Harrison (1963), estudaram a dissociação de ésteres, moléculas com o grupo $-\text{R-C=O-O-R-}$, marcados com o isótopo ^{13}C . Eles argumentam que a formação do fragmento $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ é energeticamente favorável, mas que deve acontecer um rearranjo que conduza à saída do CO . Mazyar e Baer (1998) determinaram, através da fotodissociação do HCOOCH_3 e DCOOCH_3 usando radiação VUV (*vacuum ultraviolet*, 6 - 125 eV), que o rearranjo com formação de CH_3OH^+ ou CH_3OD^+ é induzido por fótons de 11.58 e 11.62 eV, respectivamente (ver também Wang et al. 2010).

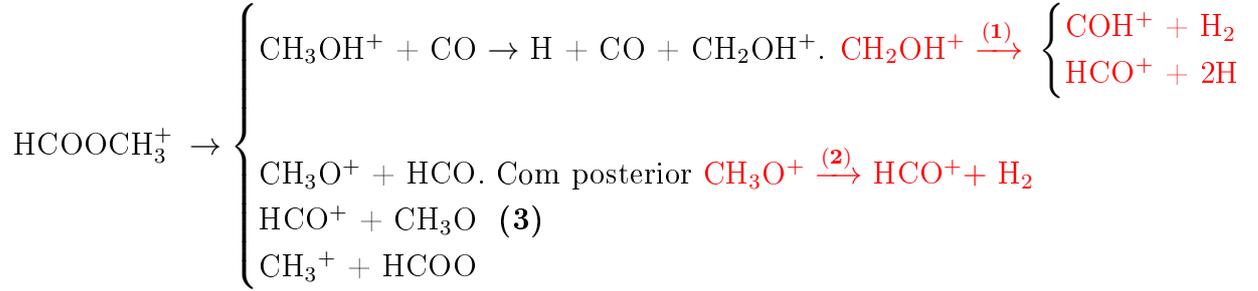
Tabela 3.6: Rotas de fotodissociação e rendimento parcial iônico, em função da energia dos fótons de raios X, dos gelos de formiato de metila. (a) e (b) Para as energias nas ressonâncias C 1s e O 1s, respectivamente.

(a) C 1s					
Rota de dissociação	PIY %				
HCOOCH ₃ $\xrightarrow{h\nu}$ Íon + Neutro	270 eV	283 eV	288 eV	293 eV	300 eV
HCOOCH ₃ \rightarrow HCOOCH ₃ ⁺ + e ⁻	1.6(5)	2(1)	-	-	0.18(9)
HCOOCH ₃ ⁺ \rightarrow H ⁺ + C ₂ H ₃ O ₂	10(2)	13(1)	9(2)	6(1)	5.1(9)
\rightarrow C ⁺ + CH ₄ O ₂	0.7(6)	-	0.7(4)	-	-
\rightarrow CH ⁺ + CH ₃ O ₂	40(4)	46(6)	49(6)	51(6)	48(6)
\rightarrow CH ₂ ⁺ + CH ₂ O ₂	2.4(6)	1.8(5)	1.6(3)	2.1(6)	1.7(3)
\rightarrow CH ₃ ⁺ + CHO ₂	21.7(6)	23(2)	26(2)	27(2)	27(2)
\rightarrow OH ⁺ + C ₂ H ₃ O	0.5(3)	-	-	-	0.09(6)
\rightarrow CO ⁺ + CH ₄ O	11(3)	-	1.6(7)	2(1)	2.4(8)
\rightarrow HCO ⁺ + CH ₃ O	1.1(7)	2.1(5)	0.9(2)	2.8(8)	1.2(2)
\rightarrow CH ₂ O ⁺ + CH ₂ O	0.4(2)	-	-	1.1(3)	0.11(3)
\rightarrow CH ₃ O ⁺ + HCO	2.4(4)	2.9(3)	5.2(6)	3.7(8)	7(1)
\rightarrow CH ₃ OH ⁺ + CO	2(1)	1.5(5)	1.9(7)	-	1.3(2)
\rightarrow CO ₂ ⁺ + CH ₄	0.6(3)	0.2(1)	1.2(4)	0.6(1)	0.7(1)
\rightarrow HCOO ⁺ + CH ₃	5(1)	5(3)	1.9(3)	2.8(4)	2.2(2)
\rightarrow HCOOCH ₂ ⁺ + H	0.6(3)	1.6(5)	-	-	2(1)

(b) O 1s					
Rota de dissociação	PIY %				
HCOOCH ₃ $\xrightarrow{h\nu}$ Íon + Neutro	517 eV	535 eV	540 eV	543 eV	548 eV
HCOOCH ₃ \rightarrow HCOOCH ₃ ⁺ + e ⁻	1.1(3)	2.4(5)	0.6(1)	0.9(1)	1.9(6)
HCOOCH ₃ ⁺ \rightarrow H ⁺ + C ₂ H ₃ O ₂	2.9(8)	9(2)	9(1)	10(6)	20(3)
\rightarrow C ⁺ + CH ₄ O ₂	-	-	0.6(3)	0.3(2)	-
\rightarrow CH ⁺ + CH ₃ O ₂	47.1(8)	38(2)	44.7(5)	43(2)	43(3)
\rightarrow CH ₂ ⁺ + CH ₂ O ₂	2.4(2)	1.2(1)	2.1(3)	0.7(1)	0.7(1)
\rightarrow CH ₃ ⁺ + CHO ₂	22(1)	17.1(8)	15.7(6)	18(1)	20(1)
\rightarrow OH ⁺ + C ₂ H ₃ O	0.3(1)	2.1(8)	1.7(1)	-	-
\rightarrow CO ⁺ + CH ₄ O	-	11(3)	12(2)	14(7)	-
\rightarrow HCO ⁺ + CH ₃ O	0.8(1)	0.6(1)	0.29(9)	0.5(1)	2.3(5)
\rightarrow CH ₂ O ⁺ + CH ₂ O	-	0.5(2)	0.24(3)	1.4(6)	0.51(9)
\rightarrow CH ₃ O ⁺ + HCO	9.2(5)	11(2)	6.5(4)	5(3)	5.3(7)
\rightarrow CH ₃ OH ⁺ + CO	0.8(2)	1.2(2)	1.1(1)	0.9(4)	0.7(2)
\rightarrow CO ₂ ⁺ + CH ₄	0.64(8)	0.42(5)	0.56(2)	0.5(1)	0.3(1)
\rightarrow HCOO ⁺ + CH ₃	2.6(2)	1.1(8)	0.4(1)	1.6(3)	1.7(3)
\rightarrow HCOOCH ₂ ⁺ + H	7.8(5)	2.9(4)	2.7(2)	1.2(2)	1.1(6)

Nota: os números entre parênteses representam a incerteza.

Nishimura, Zha e Meisels (1987) estudaram a dissociação do HCOOCH_3 estimulada por fótons com energias entre 12 e 17 eV. No esquema a seguir simplificaremos as rotas dissociativas que eles determinaram



No esquema podemos ver que os íons CH_3OH^+ , CH_3O^+ , HCO^+ e CH_3^+ são formados por dissociação direta. Não obstante, podemos notar que a formação do íon HCO^+ também poderia dever-se às rotas indiretas (1) e (2) (indicadas em vermelho). Porém, os autores determinaram, considerando a termoquímica das reações, que a principal rota de formação de HCO^+ é a número (3). Lee (2008) confirmaram esse resultado através de métodos teóricos, não obstante, eles mostram que o HCO^+ também poderia decompor-se gerando CO. Esse processo poderia explicar o baixo rendimento iônico do íon HCO^+ determinado no nosso experimento.

3.2.3 Rendimento iônico de fotodessorção

Aplicando a metodologia descrita na subseção (3.1.3), foi determinado o rendimento iônico de fotodessorção (Y_i , íons fóton $^{-1}$). Na figura 3.11 exibimos o resultado, onde apresentamos o comportamento de Y_i para os íons H^+ , CH^+ , CH_3^+ , HCO^+ , CH_3O^+ , CH_3OH^+ e COOH^+ em função da energia ao longo das ressonâncias C 1s e O 1s. Todos os íons exibiram um aumento no rendimento à medida que aumenta a energia dos fótons. Por exemplo, Y_i para o íon H^+ aumenta por um fator ~ 20 de 300 a 593 eV. Por outro lado, esperava-se que o rendimento exibisse um aumento nas energias ~ 288 e 532 eV, que correspondem aos valores das ressonâncias $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*$ e $\text{O } 1s \rightarrow \pi^*$, respectivamente. Não obstante, tal comportamento só se observa sutilmente nos rendimentos dos íons H^+ , CH^+ e CH_3^+ .

3.2.4 Modelo físico-químico de discos protoplanetários

Nesta seção usaremos o rendimento da fotodessorção do gelo de formiato de metila para avaliar a contribuição na abundância de íons em DP. A diferença do resultado apresentado na subseção (3.1.5), aprimoramos o modelo do disco para avaliarmos o comportamento da profundidade óptica, fluxo de fótons de raios X e densidades colunares de íons oxigenados ao longo de um DP com raio e altura de 100 e 70 UA, respectivamente.

Um dos modelos mais citados para descrever um disco em acreção é o modelo proposto por Shakura e Sunyaev (1973). A seguinte equação esboça a densidade de gás (cm^{-3}) em função da distância à protoestrela

$$\rho(R, z) = \rho_0 \left(\frac{R}{R_0} \right)^\alpha \exp \left[-\frac{|z|^\xi}{2H^\xi(R)} \right], \quad (3.7)$$

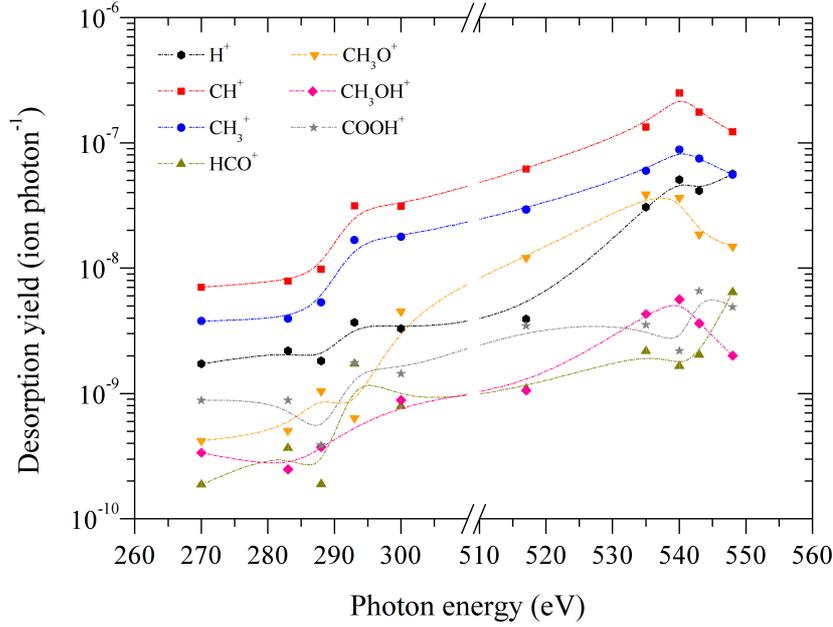


Figura 3.11: Rendimento de fotodessorção do gelo de formiato de metila em função da energia ao longo das ressonâncias C 1s, de ~ 270 até 300 eV, e O 1s, de ~ 515 até 550 eV.

onde as constantes ρ_0 e R_0 são valores referenciais de densidade numérica e distância radial, respectivamente; o conjunto (R, z) corresponde às coordenadas radiais e verticais; o parâmetro $H(R)$, associado a um escalonamento vertical, está definido por

$$H(R) = h_0 \left(\frac{R}{R_0} \right)^\beta,$$

onde h_0 (UA) é um valor referencial de altura a partir do plano médio do DP; α e β são coeficientes que ajustam a estrutura do disco segundo modelos hidrostáticos (mais informação em D'Alessio, Calvet e Hartmann 2001). Neste trabalho, adotamos que $\alpha + 3\beta = 3/2$, pois, segundo Burrows et al. (1996), essa relação associa a proporcionalidade da viscosidade do disco com a sua altura z ; o índice ξ depende do perfil vertical do disco. A saber: $\xi = 1$, para um perfil exponencial; $\xi = 2$, para um perfil gaussiano. Baseados no modelo da distribuição de gás apresentado em Wood et al (2002), adotamos $\xi = 2$. Na tabela 3.7, listamos os parâmetros de ajuste α , β e h_0 relatados na literatura.

Tabela 3.7: Parâmetros do modelo de densidade de H_2 para discos protoplanetários.

Autor	$ \alpha $	β	h_0^* (UA)	Fonte
Burrows et al. (1996)	2.2	1.45	15.5	HH 30
Wood et al. (2002)	2.25	1.25	17	HH 30
Wolf et al. (2003)	2.37	1.29	15	IRAS 04302+2247
Madlener et al. (2012)	2.3	1.16	14.7	HH 30

* Para todos os casos, $R_0 = 100$ UA e $\xi = 2$

Baseados no modelo realizado por Burrows et al. (1996), aplicamos os mesmos parâmetros que eles usaram para a fonte HH 30, com a diferença que avaliamos o modelo usando três valores de $h_0 = 10, 15$ e 20 UA.

HH 30 é um sistema protoestelar localizado na nuvem molecular Taurus a uma distância de ~ 140 pc (ver figura 3.12). Guilloteau et al. (2008) encontraram que o objeto central é um sistema binário de massa $\sim 0.5M_{\odot}$. Eles também determinaram que o raio interno e externo do DP é de ~ 40 e 130 AU, respectivamente.

Sobre as propriedades radiativas, os objetos de classe I e II oferecem um cenário que se ajusta aos processos de fotoionização e fotodessorção estudados no laboratório, pois esses objetos exibem intensas emissões de raios X e radiação UV que ativam a química das regiões mais frias dos DP (ver figura 1.14).

A luminosidade em raios X (L_X) dos objetos protoestelares se encontra compreendida entre $\sim 10^{29}$ e 10^{32} erg s $^{-1}$ (Kastner et al. 2002). Para ter uma idéia sobre o livre caminho médio dos fótons de raios X, é necessário avaliar a profundidade óptica (τ) do disco. O produto entre a seção de choque de absorção de raios X, σ_H , e a equação (3.7), vezes a distância r à protoestrela, permite-nos conhecer a distribuição da profundidade óptica. Os resultados se apresentam na figura 3.13, onde exibimos três modelos de profundidade óptica de absorção de raios X, para fótons de $h\nu = 540$ eV.

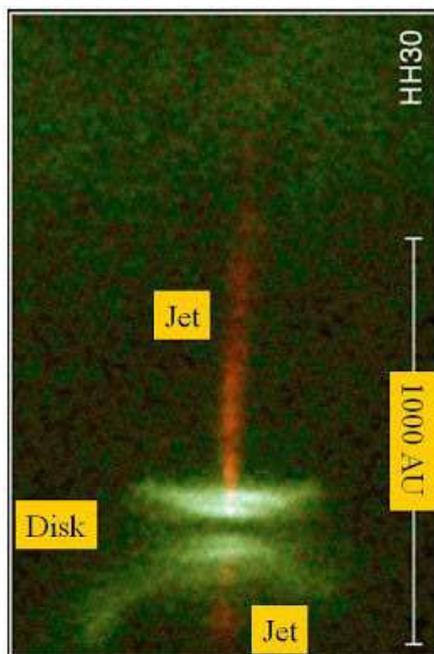


Figura 3.12: Sistema protoestelar HH30 localizado na nuvem molecular Taurus a uma distância de ~ 140 pc. Crédito: NASA/ESA Hubble Space Telescope.

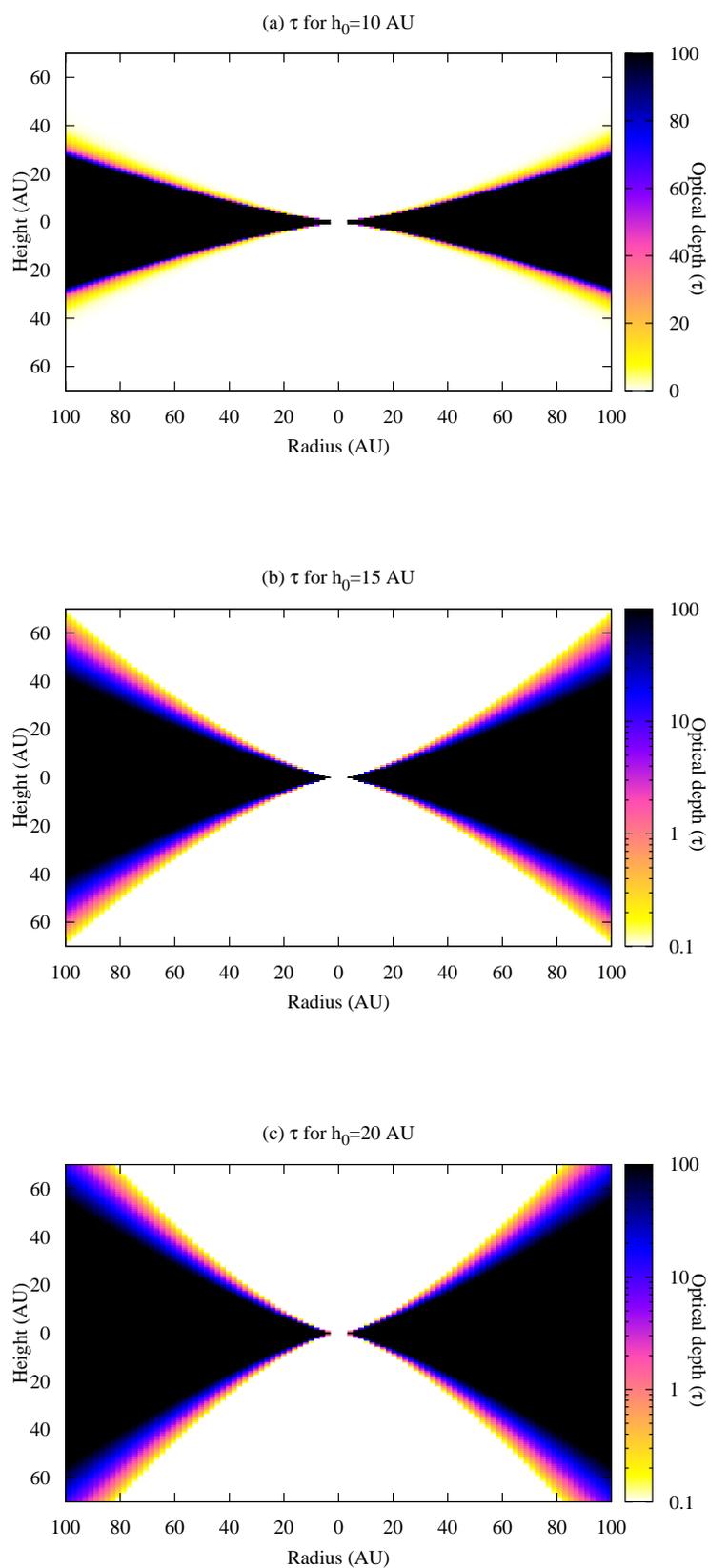


Figura 3.13: Modelo da distribuição de profundidade óptica, considerando fótons de raios X de 540 eV, em DP com (a) $h_0 = 10$ UA, (b) $h_0 = 15$ UA e (c) $h_0 = 20$ UA.

Na figura 3.13 pudemos observar que o parâmetro h_0 afeta o perfil vertical dos DP. Quando $h_0 = 10$ UA, notamos um DP achatado. Em contraste, à medida que h_0 aumenta, observamos um perfil verticalmente mais estendido, ao ponto que se atinge uma simetria em $z = R$, não obstante, considera-se que o colapso do disco conduz a uma estrutura de tipo achatada.

Para os três modelos, são observados valores de profundidade óptica ($\tau \leq 5$) na superfície dos DP. Isto pode ser por causa de que (i) as camadas superiores de gás tendem a ser pouco densas devido à viscosidade vertical do DP, assim também, pelo (ii) crescente ângulo de incidência da radiação que sai da protoestrela, pois vê-se que camadas de gás ficam mais expostas, em função do quociente z/R , à radiação protoestelar. Em contraste, nas regiões mais próximas ao plano médio do DP, observam-se profundidades acima de 80, onde dificilmente a radiação consegue penetrar.

Usando a luminosidade em raios X de TW Hydrae, cujo valor integrado entre 0.25 e 1.34 keV é 2×10^{30} erg s⁻¹ (Kastner et al. 2002), foi determinado o fluxo de raios X (F_X), para fótons de 540 eV, através da equação (3.3). Os resultados são exibidos na figura 3.14, onde foi avaliado F_X para DP com $h_0 = 10, 15$ e 20 UA. Autores como Kastner et al. (1997) e Walsh et al. (2012) relataram modelos com valores de F_X compatíveis com os apresentados neste trabalho.

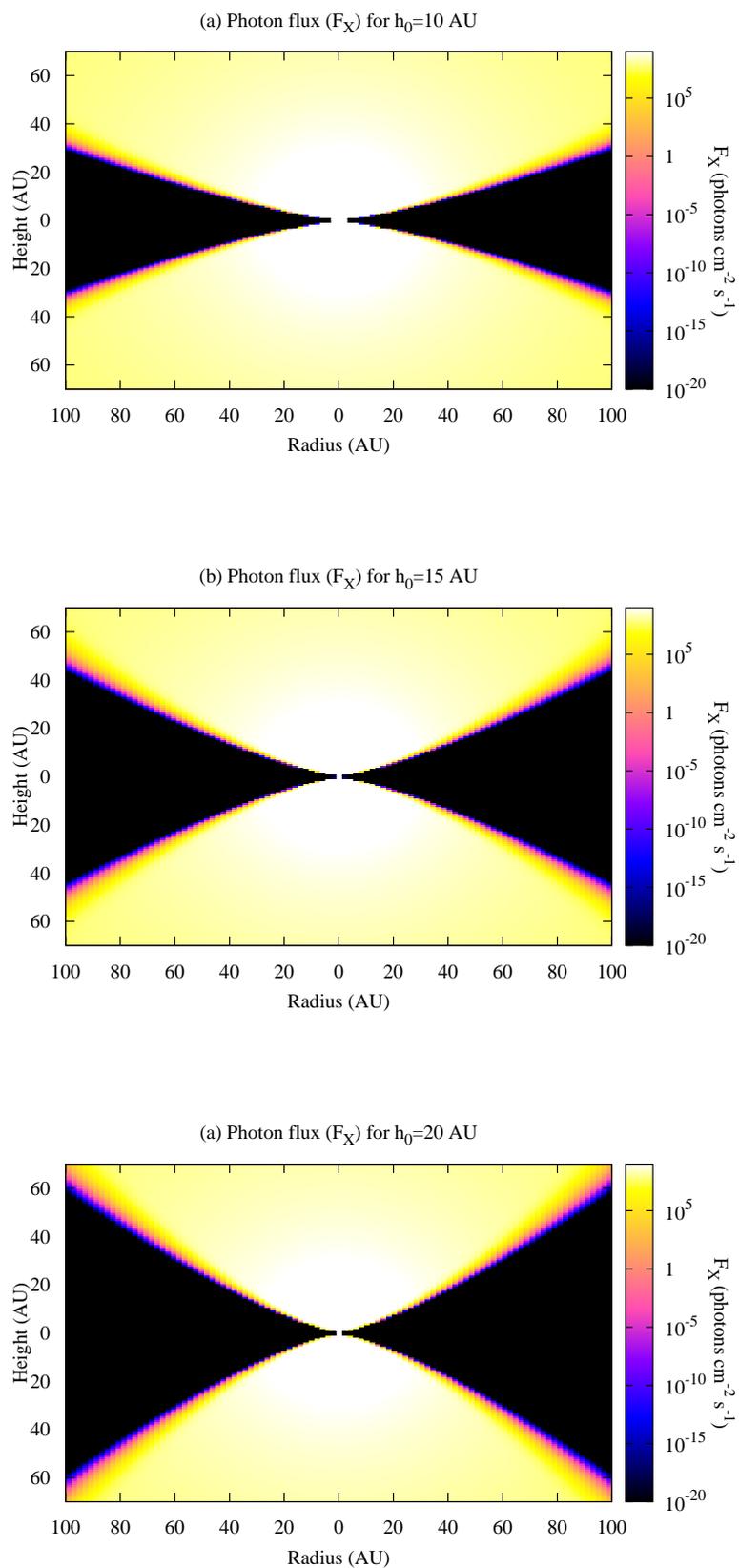


Figura 3.14: Modelo da distribuição de fluxo de raios X, para fótons de 540 eV, em DP com (a) $h_0 = 10$ UA, (b) $h_0 = 15$ UA e (c) $h_0 = 20$ UA.

3.2.5 Distribuição de íons em discos

A produção dos íons foi determinada usando a metodologia descrita na subseção (3.1.5). Não obstante, incluímos uma variação a respeito da seção de choque geométrica dos grãos de poeira (σ_{gr} , cm^2), pois não só a avaliamos em função do raio do grão (a), mas também em função da eficiência de absorção de raios X, $Q_{abs}(a, h\nu)$ (Dwek e Smith 1996)

$$\sigma_{gr} = \pi a^2 Q_{abs}(a, h\nu). \quad (3.8)$$

O valor de $Q_{abs}(a, h\nu)$ depende da energia dos fótons, do tamanho e da composição do grão. Apesar de não ser completamente conhecido como muda $Q_{abs}(a, h\nu)$ em função das variáveis mencionadas, em Dwek e Smith (1996) e Weintgarner e Draine (2001) podemos notar algo sobre o comportamento de $Q_{abs}(a, h\nu)$. Dwek e Smith (1996) mostram que, para grãos de raio $a = 50 \text{ \AA}$, $Q_{abs}(a, h\nu)$ diminui paulatinamente quando a energia dos fótons aumenta de ~ 150 a 600 eV . Por outro lado, Weintgarner e Draine (2001) determinaram que $Q_{abs}(a, h\nu)$, para uma dada energia $h\nu$, aumenta quando o raio do grão aumenta de ~ 4 a 500 \AA .

Para avaliar a equação (3.8), nós escolhemos o valor de $Q_{abs}(a, h\nu)$ a partir da matriz de valores reportada em Dwek e Smith (1996), onde foi calculado $Q_{abs}(a, h\nu)$ para grãos compostos de MgSiO_4 , em uma gama de raios e energia de fótons de $\sim 5 \times 10^{-4}$ a $1 \mu\text{m}$ e de 1 a $1 \times 10^6 \text{ eV}$, respectivamente. Assim, substituindo (3.8) na equação (3.5), e considerando mantos de gelo com conteúdo de HCOOCH_3 abaixo do 5% , determinamos a taxa de produção Γ_i dos íons CH^+ , CH_3^+ , CO^+ , HCO^+ , H_2CO^+ , H_3CO^+ , CH_3OH^+ e HCO_2^+ em discos protoplanetários (ver equação 3.5).

Com o objetivo de determinar as densidades colunares desses íons em um cenário mais realista, foi subtraída da taxa de produção dos íons (Γ_i), a taxa de destruição na fase gasosa, (Γ_d), pois entende-se que os íons ao serem dessorvidos dos mantos de gelo passam à fase gasosa onde podem ser destruídos por reações com outras espécies, íons, elétrons, RC e/ou fótons. Para isso, na tabela 3.8(a) foram listados alguns dos processos onde participam direta ou indiretamente os íons analisados. As reações foram tomadas da base de dados UMIST segundo os seguintes critérios: (i) reações com elevados coeficientes α , (ii) que envolvam moléculas que contenham átomos de H, C, O e/ou N e (iii) que sejam de peso molecular menor do que o HCOOCH_3 . Para todas as reações escolhidas, as taxas e os coeficientes cinéticos k foram determinados através das equações (1.1) e (1.2), respectivamente (§ 1.1.1).

Na tabela 3.8(a) podemos ver que as reações de destruição, via recombinação eletrônica, são as que possuem maiores coeficientes k . A implicação disso é que a formação de moléculas nos mantos de gelo, com posterior dessorção, deve ser um dos principais mecanismos de injeção de moléculas em ambientes frios do MI.

Na recombinação eletrônica, um elétron com determinada energia cinética é capturado devido à carga nuclear de um cátion. Simultaneamente, os elétrons do cátion repelem a chegada do elétron capturado (ver Mitchell 1990). Esse tipo de interação “tensa” conduz à formação de uma espécie química neutra com orbitais moleculares antiligantes, que, posteriormente, através de mecanismos dissociativos, decai, formando uma molécula estável. Mitchell (1990) conclui que uma vez que o cátion é quimicamente mais complexo, a repulsão eletrônica é maior, de modo que são induzidos estados de excitação mais energéticos. Geoghegan, Adams e Smith (1991) encontraram que há uma correlação entre a

complexidade do cátion e o coeficiente cinético k . Por exemplo, para os seguintes íons, em ordem crescente de complexidade, CO^+ , HSO_2^+ , CH_3CNH^+ , CH_3CHOH^+ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{CNH}^+$, eles determinaram valores de k de 1.6, 2.7, 3.3, 3.9 e $4.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Nós percebemos uma tendência similar nos íons analisados, pois observa-se que $k(\text{CH}^+) < k(\text{CH}_3^+) < k(\text{HCO}^+) < k(\text{H}_2\text{CO}^+) < k(\text{H}_3\text{CO}^+) < k(\text{CH}_3\text{OH}^+) < k(\text{HCO}_2^+)$.

Tabela 3.8: (a) Equações químicas de produção e destruição dos íons CH^+ , CH_3^+ , CO^+ , HCO^+ , H_2CO^+ , H_3CO^+ , CH_3OH^+ e HCO_2^+ com seus respectivos coeficientes cinéticos (k), calculados usando a equação (1.2). (b) Taxas de formação e destruição, para a fase gasosa, segundo as abundâncias dos objetos astronômicos listados. Os valores foram obtidos através da equação (1.1), as abundâncias dos íons foram tomadas de Ceccarelli e Dominik (2005).

(a)							
Equação	Íon x^+	Reação de formação $a + b \rightarrow x^+ + c$	k $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	Equação	Íon x^+	Reação de destruição $x^+ + a \rightarrow c + d$	k $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
1a	CH^+	$\text{H}_3^+ + \text{C} \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}_2$	2×10^{-9}	1b	CH^+	$\text{CH}^+ + e^- \rightarrow \text{C} + \text{H}$	2.43×10^{-7}
2a		$\text{H}^+ + \text{CH} \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}$	3.47×10^{-9}	2b		$\text{CH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}_2$	5.29×10^{-9}
3a	CH_3^+	$\text{H}^+ + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}$	3.4×10^{-9}	3b	CH_3^+	$\text{CH}_3^+ + e^- \rightarrow \text{CH} + 2\text{H}$	3.23×10^{-7}
4a		$\text{CH}^+ + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}_2\text{CO}$	2.65×10^{-9}	4b		$\text{CH}_3^+ + h\nu \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}$	3.56×10^{-7}
5a	CO^+	$\text{H}^+ + \text{HCO} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{H}_2$	1.71×10^{-10}	5b	CO^+	$\text{CO}^+ + e^- \rightarrow \text{C} + \text{O}$	3.65×10^{-7}
6a		$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{H}_2 + \text{H}$	1.93×10^{-9}	6b		$\text{HCN} + \text{CO}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{HCN}^+$	6.2×10^{-9}
7a	HCO^+	$\text{H}_3^+ + \text{HCOOH} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	7.85×10^{-9}	7b	HCO^+	$\text{HCO}^+ + e^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}$	5.47×10^{-7}
8a		$\text{H}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{O}$	3.5×10^{-9}	8b		$\text{HCO}^+ + \text{C} \rightarrow \text{CH}^+ + \text{CO}$	1.1×10^{-9}
9a	H_2CO^+	$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^+ + \text{H}$	4.91×10^{-9}	9b	H_2CO^+	$\text{H}_2\text{CO}^+ + e^- \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}$	5.81×10^{-7}
10a		$\text{H}_3^+ + \text{HCO} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2$	3.1×10^{-9}	10b		$\text{H}_2\text{CO}^+ + e^- \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$	3.72×10^{-7}
11a	CH_3O^+	$\text{H}_3^+ + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^+ + \text{H}_2$	1.15×10^{-8}	11b	CH_3O^+	$\text{CH}_3\text{O}^+ + e^- \rightarrow \text{HCO} + 2\text{H}$	5.68×10^{-7}
12a	CH_3OH^+	$\text{N}^+ + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}^+ + \text{N}$	2.26×10^{-9}	12b	CH_3OH^+	$\text{CH}_3\text{OH}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + 2\text{H}$	1.99×10^{-6}
13a	HCO_2^+	$\text{H}_3^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_2^+ + \text{H}_2$	2×10^{-9}	13b	HCO_2^+	$\text{HCO}_2^+ + e^- \rightarrow \text{CO} + \text{O} + \text{H}$	1.66×10^{-6}
14a		$\text{He}^+ + \text{HCOOCH}_3 \rightarrow \text{HCO}_2^+ + \text{CH}_3 + \text{He}$	5.48×10^{-9}	14b		$\text{H}_2\text{CO}^+ + e^- \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}$	6.59×10^{-7}

(b)					
Íon	Fonte	Equação de formação	Taxa de produção Γ_f , íons $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$	Equação de destruição	Taxa de destruição Γ_d , íons $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
CH^+	HD 100546	1a	2×10^{-12}	1b	6.97×10^{-12}
		2a	1×10^{-13}	2b	7.07×10^{-11}
CO^+	Barra de Orion	5a	2.9×10^{-16}	5b	2.43×10^{-12}
		6a	1.21×10^{-19}	6b	2.69×10^{-11}
HCO^+	Nuvem de Touro	7a	1.64×10^{-17}	7b	3.39×10^{-11}
		8a	4.3×10^{-14}	8b	6.82×10^{-14}

Com base nos trabalhos de Amano (1990), Mitchell (1990) e Ehlerding (2006), que estudaram processos de recombinação eletrônica em condições interestelares e atmosféricas, determinamos a destruição dos cátions (Γ_d , íons $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$), na fase gasosa, através de

$$\Gamma_d = kn(e^-)n(x^+),$$

onde os valores de k foram listadas na tabela 3.8(a), $n(x^+)$ é a densidade dos íons obtida a partir do processo de fotodessorção de HCOOCH_3 , $n(e^-)$ é a densidade de elétrons, cujo valor para uma região de um disco entre $50 \lesssim R(\text{UA}) \lesssim 400$ e $0 \lesssim z(\text{UA}) \lesssim 100$, encontra-se entre 3×10^{-9} e $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-3}$ (Ceccarelli e Dominik 2005). Logo, usando a taxa de produção de íons (Γ_i), obtida experimentalmente, e a taxa de destruição para a fase gasosa (Γ_d), foi estimada a produção líquida (Γ_L , íons $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) para o modelo do disco

$$\frac{d\Gamma_L}{dt} = \Gamma_i - \Gamma_d. \quad (3.9)$$

Multiplicando (3.9) pela distância desde a protoestrela a um ponto do disco, e integrando em um período de tempo de 1×10^6 anos, obtivemos a distribuição de densidade colunar líquida dos íons desorvidos ao longo do disco. Nas figuras 3.15, 3.16 e 3.17 exibimos os resultados.

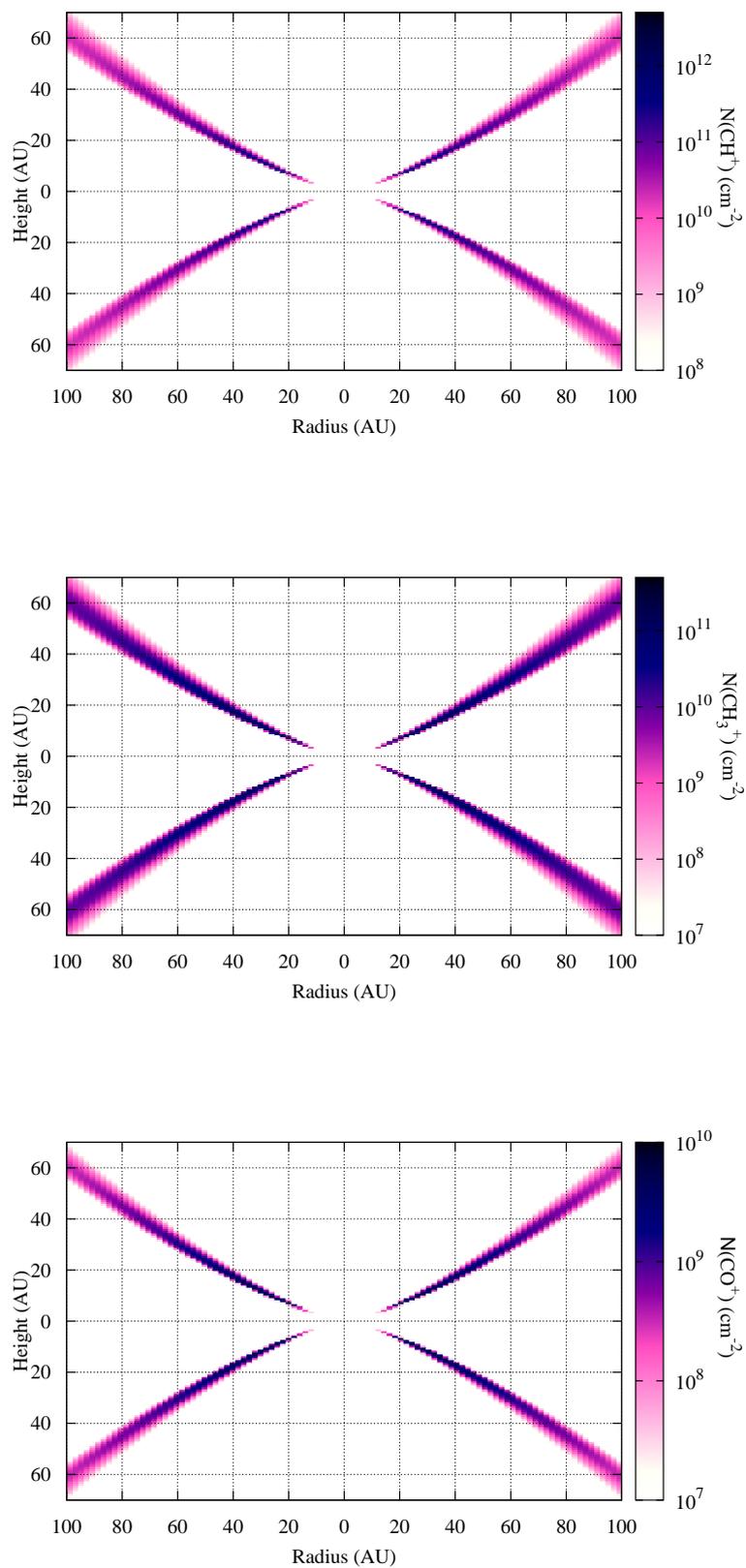


Figura 3.15: Modelo da distribuição dos íons fotodessorvidos CH^+ , CH_3^+ e CO^+ por fótons de 540 eV em discos protoplanetários.

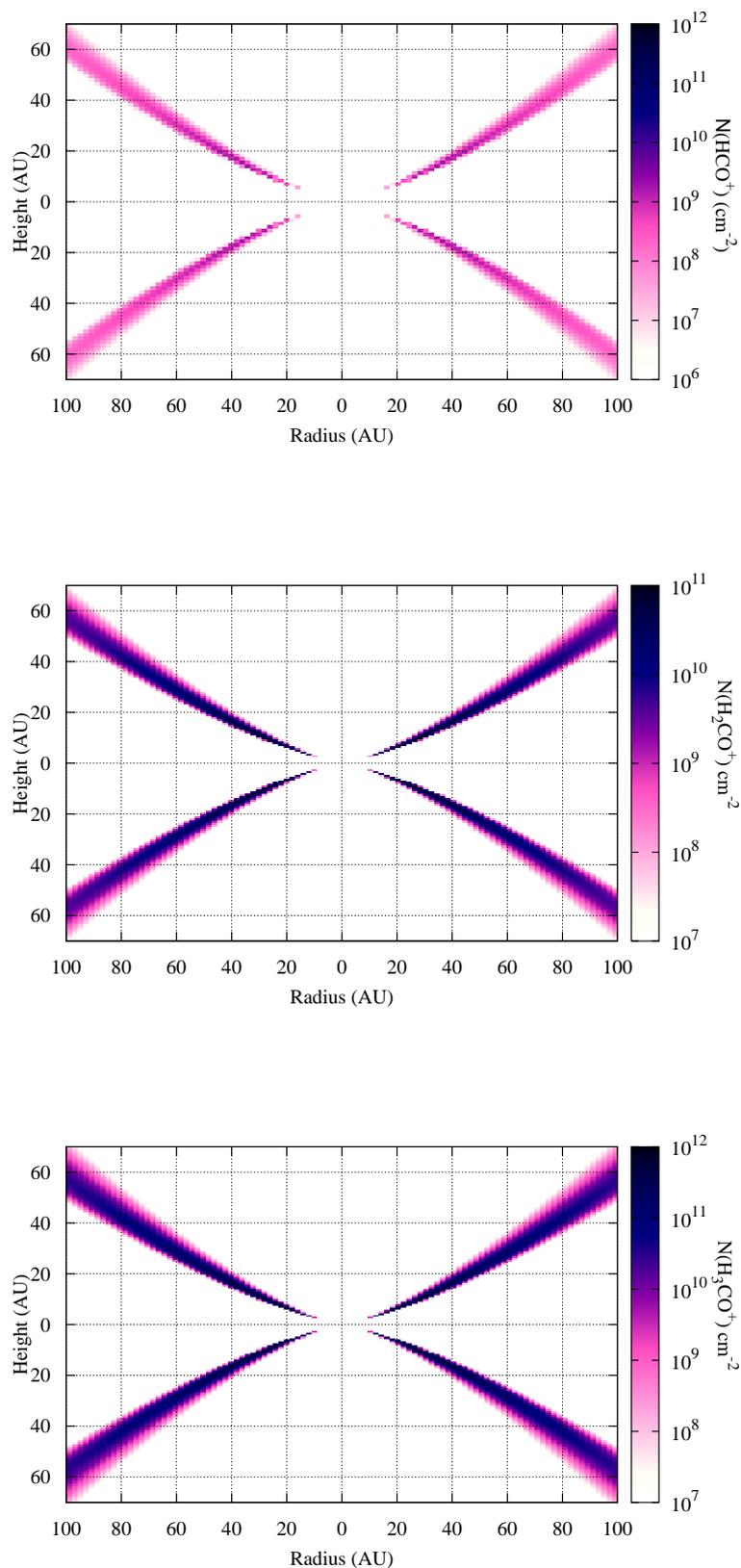


Figura 3.16: Modelo da distribuição dos íons fotodessorvidos HCO^+ , H_2CO^+ e H_3CO^+ por fótons de 540 eV em discos protoplanetários.

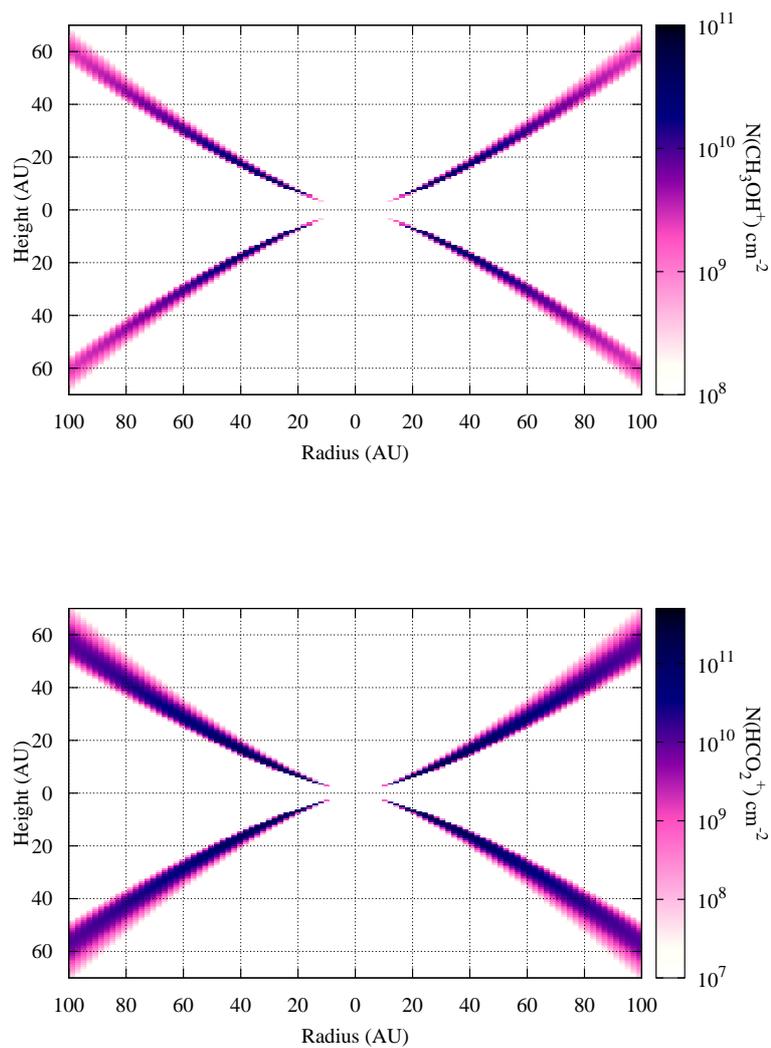


Figura 3.17: Modelo da distribuição dos íons fotodesorvidos CH_3OH^+ e HCO_2^+ por fótons de 540 eV em discos protoplanetários.

Foi determinado o tempo de meia-vida do formiato de metila ($t_{1/2}$, anos) aplicando a mesma metodologia descrita na subseção (3.1.6). Assim

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\sigma_{ph-d} F_X(E)},$$

onde σ_{ph-d} é a seção de choque de fotodissociação do HCOOCH_3 , levando em consideração fótons de 540 eV (Ishii e Hitchcock 1987), e F_X é o fluxo de fótons de raios X em função da distância à protoestrela. O resultado é apresentado na figura 3.18.

Vale a pena ressaltar a faixa amarela, onde a molécula teria um tempo de vida moderado, entre $\sim 10^4$ e 10^5 anos. A destruição do HCOOCH_3 acarreta a formação de íons moleculares, que podem participar de complexas redes de reações íon-molécula enriquecendo a química dos discos protoplanetários.

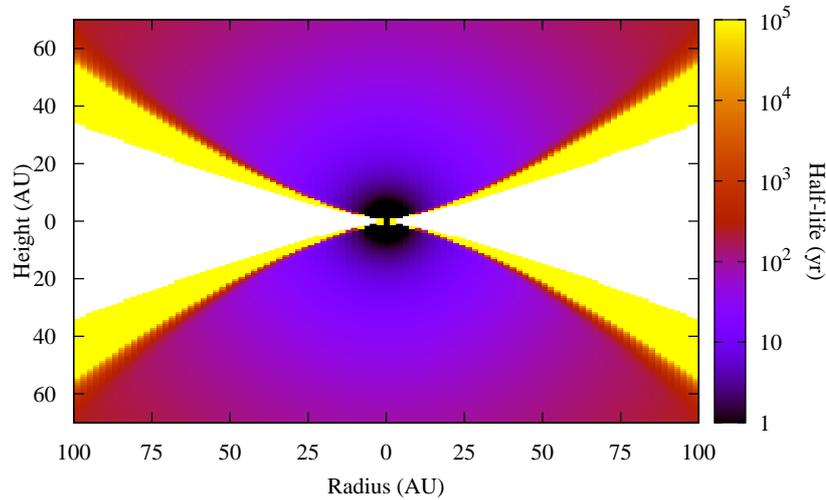


Figura 3.18: Modelo do tempo de meia-vida do HCOOCH_3 , destruído por fótons de 540 eV, em discos protoplanetários.

Capítulo 4

Astroquímica observacional: metodologia

Dia após dia se enunciam a descoberta de espécies químicas no Universo, que antes do século XX (talvez XIX), só existiam no imaginário de quem simpatizava com a teoria atômica do filósofo pré-socrático Demócrito (460-370 a.C.)¹.

Como complemento dos estudos experimentais, uma parte da tese de doutorado foi dedicada a estudos observacionais sobre a detecção de moléculas prebióticas e orgânicas em sistemas protoestelares.

4.1 Projeto ACHEMOS

O estudo observacional foi realizado em colaboração com o grupo Astromol do *Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble* (IPAG). Para isso, foi elaborado um projeto intitulado “The ACHEMOS survey of high-J lines of HCO⁺ and N₂H⁺ toward protostellar systems”, cuja sigla ACHEMOS significa *AstroCHEMistry of our Origin*. Os autores do projeto foram os professores Bertrand Lefloch (IPAG), Heloisa M. Boechat-Roberty (OV-UFRJ) e Edgar Mendoza.

Através do projeto ACHEMOS obtivemos financiamento do órgão COSPAR-*Capacity Building Fellowship Application*.² Neste capítulo, e no próximo, apresentaremos a metodologia e resultados do projeto ACHEMOS.

As seções a seguir foram escritas baseadas em artigos, relatórios e palestras dos autores Kramer (1997); Pardo, Cernicharo e Serabyn (2001); Hily-Blant e Ungerechts (2001); Pety, Bardeau e Reynier (2009); Carter et al. (2012); e Kramer (2013).

4.2 Radiotelescópio IRAM 30m

O IRAM 30m é um dos radiotelescópios mais sensíveis na região milimétrica do espectro eletromagnético. Está localizado a uma altitude de ~ 2850 m no *Pico de la Veleta*, na Serra Nevada ao sul da Espanha. A antena parabólica de 30 m de diâmetro foi montada sobre uma base de concreto e possui uma configuração azimutal, que é característica da

¹<http://www.egs.edu/library/democritus/biography/>

²Página web <http://cosparhq.cnes.fr/events/fellowship-program>

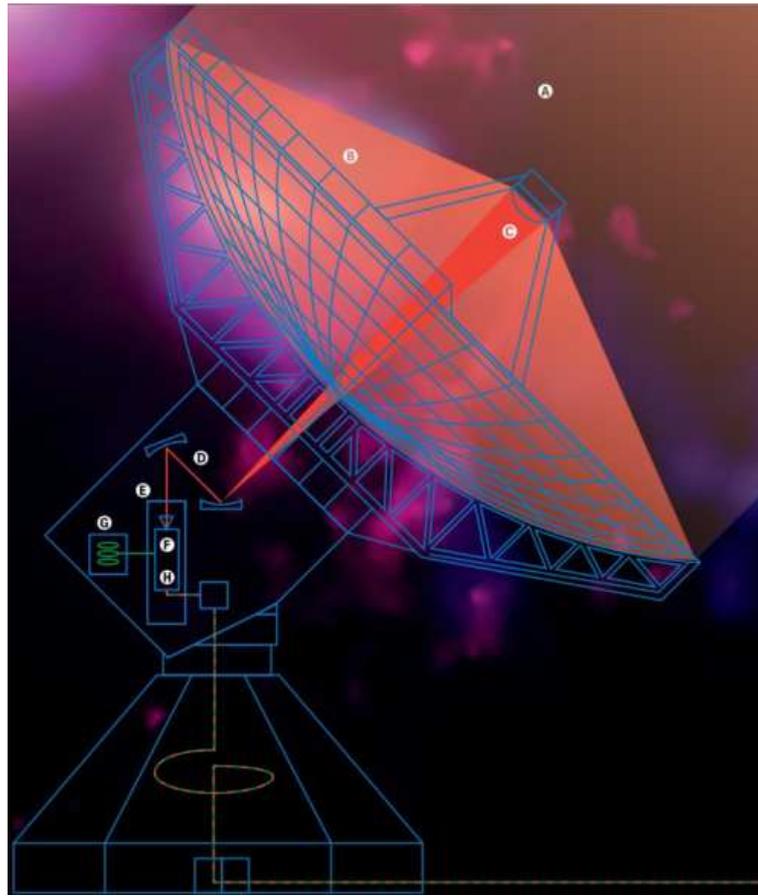


Figura 4.1: Esquema do caminho que percorre o sinal detectado pela antena IRAM 30m. A radiação eletromagnética proveniente de um objeto astronômico (A) incide na superfície parabólica primária (B), é refletida para a superfície secundária (C) e, depois, é focalizada no espelho plano terciário (D); (E), (G) e (H) compõem os receptores, caixa de amplificação e oscilador local (Kramer 2013).

geração de telescópios com raios ≥ 10 m, atingindo uma resolução angular melhor que $1''$. Na figura 4.1 pode ver-se as partes que integram o telescópio.

A antena é composta de painéis de alumínio, de modo que o sinal proveniente de uma determinada fonte (A) é capturado pela superfície parabólica primária (B), é refletida para a superfície secundária (C) e depois é focalizada na cabine interna (E), onde o sinal é amplificado.

O primeiro passo da amplificação é a conversão da frequência da radiação pelo receptor super-heteródino, que mistura o sinal proveniente da fonte com um sinal proveniente de um oscilador local, que passa a ter uma frequência intermediária. Posteriormente, o sinal amplificado passa por componentes eletrônicos de tratamento de sinais (Kramer 2013).³

³Tomado da palestra “Millimetric Calibration”, ministrada pelo Dr. Carsten Kramer durante a 7th IRAM-30m Summer School.

Modelo atmosférico para o IRAM 30m

Pardo, Cernicharo e Serabyn (2001) desenvolveram um modelo de transmissão atmosférica onde é estimada a influência dos gases na atenuação do sinal. Eles determinaram que a temperatura da antena depende de um fator τ , conhecido como profundidade óptica atmosférica ao longo do zênite, que é dado por

$$\tau = \tau_{dry} + \tau_{wet},$$

onde τ_{dry} é a profundidade óptica devida à absorção de moléculas com momento dipolar transitório (moléculas apolares), tais como N_2 e O_2 , τ_{dry} atua principalmente no contínuo espectral; τ_{wet} é a profundidade óptica associada às bandas de absorção da H_2O .

O perfil atmosférico é modelado combinando princípios da teoria dos gases ideais e de equilíbrio hidrostático, funciona até uma altitude de ~ 50 km e considera fatores como gradientes de temperatura, pressão, fração de vapor de H_2O e composição atmosférica. O resultado, segundo as condições meteorológicas do *Pico de La Veleta*, é apresentado na figura 4.2, onde podemos ver que à medida que aumenta a frequência, especialmente acima de 150 GHz, a atmosfera se torna mais opaca.

As faixas E090, E150, E230 e E330 indicadas na figura 4.2 correspondem às bandas onde operam os receptores EMIR (Eight Mixer Receiver), cujos intervalos em frequência são $\sim 83 - 117$, $129 - 174$, $200 - 267$ e $260 - 360$ GHz, respectivamente. A função dos receptores heteródinos EMIR é coletar os fótons de radiofrequência da fonte e convertê-los a uma frequência intermediária por meio de um oscilador local, onde a informação espectral é mantida. Deste modo, o sinal que recebem os espectrômetros é amplificado desde uma ordem de 10^{-15} W até unidades de mW.

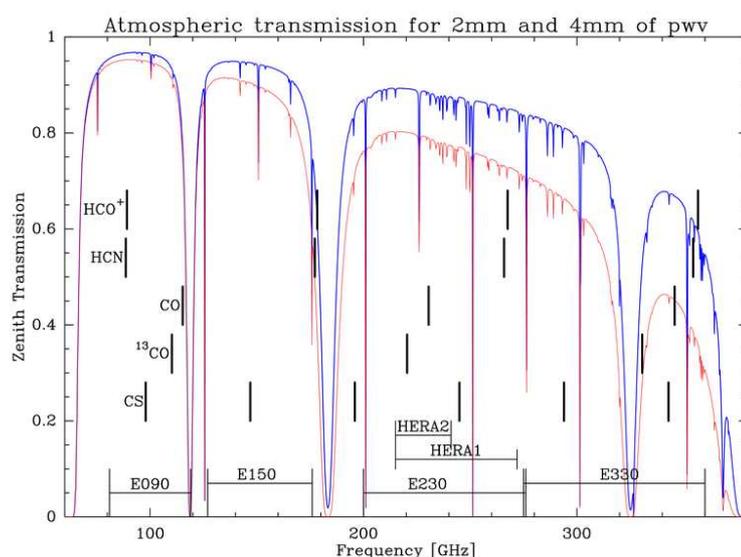


Figura 4.2: Janela atmosférica segundo as condições meteorológicas do *Pico de La Veleta*. Os espectros azul e vermelho correspondem a índices pluviométricos de 2 e 4 mm, respectivamente. Figura tomada da página <http://www.iram.fr/GENERAL/calls/s09/s09/node3.html>.

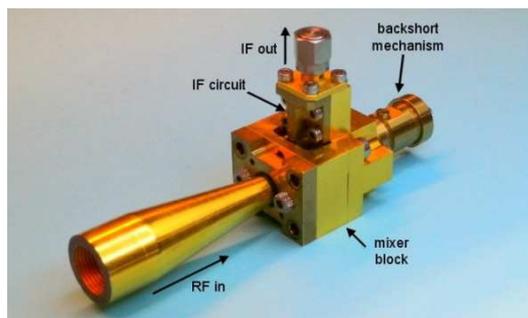


Figura 4.3: Dispositivo de amplificação da radiofrequência coletada pela antena, onde através dos receptores, oscilador local e o misturador (mixer), o sinal é amplificado para ser transferido aos espectrômetros (ver Carter et al. 2012).

Na figura 4.3 pode ver-se o dispositivo físico que converte o sinal cósmico a uma frequência intermediária (IF) amplificada (mais informação em Carter et al. 2012).

Desde que foi detectado o radical hidroxila (OH) (Weinreb et al. 1963), os sistemas de aquisição vêm sendo notavelmente sofisticados. Por exemplo, as primeiras gerações de espectrômetros conseguiam detectar em bandas de 1 GHz com 4×1024 canais; atualmente, espectrômetros FTS (Fourier Transform Spectrometer) têm capacidade de detectar em bandas de 2.5 GHz com 64×1024 canais. Nesse sentido, o IRAM 30m se mantém na vanguarda dos avanços instrumentais. Desde julho de 2011, conta com 24 unidades de espectrômetros FTS capazes de cobrir um total de 32 GHz com uma resolução de 200 kHz. Tais espectrômetros também oferecem estabilidade no sinal processado, robustez e ocupam pouco espaço. Outros tipos de espectrômetros, que foram usados nas observações, foram os tipo WILMA (Wideband Line Multiple Autocorrelator), cuja resolução é de 2 MHz. O IRAM 30m também conta com o modo de operação “Wobbler Switching” (WB), que consiste em realizar uma série de varreduras, com duração superior a 2 segundos, movimentando a antena da fonte para um ponto fora da fonte e vice-versa (Hily-Blant e Ungerechts 2001).⁴ Esse procedimento é útil para conhecer a contribuição atmosférica. Por exemplo, para fontes que exibem alta densidade de linhas de emissão, o modo WB permite obter espectros com linhas de base planas.

4.3 Observações

As regiões de choque B1 e B2, localizadas ao longo do JS da protoestrela L1157-mm, foram observadas durante o verão de 2013 e inverno de 2014. Na figura 4.4 apresentamos um mapa da nuvem L1157 onde estão sinalizadas a protoestrela L1157-mm e as regiões B1 e B2. O mapa foi obtido a partir das emissões (2 – 1) da H₂O, em 179 μ m, e (3 – 2) do SiO, em 130 μ m (Santangelo et al. 2013).

As observações foram adquiridas como parte do “ASAI (ASTrochemistry At Iram) Large Program”.

⁴Relatório do IRAM 30m, Granada. Para mais informação, visitar a página web <http://www.iram.es/IRAMES/mainWiki/TelescopeSystemStat us>

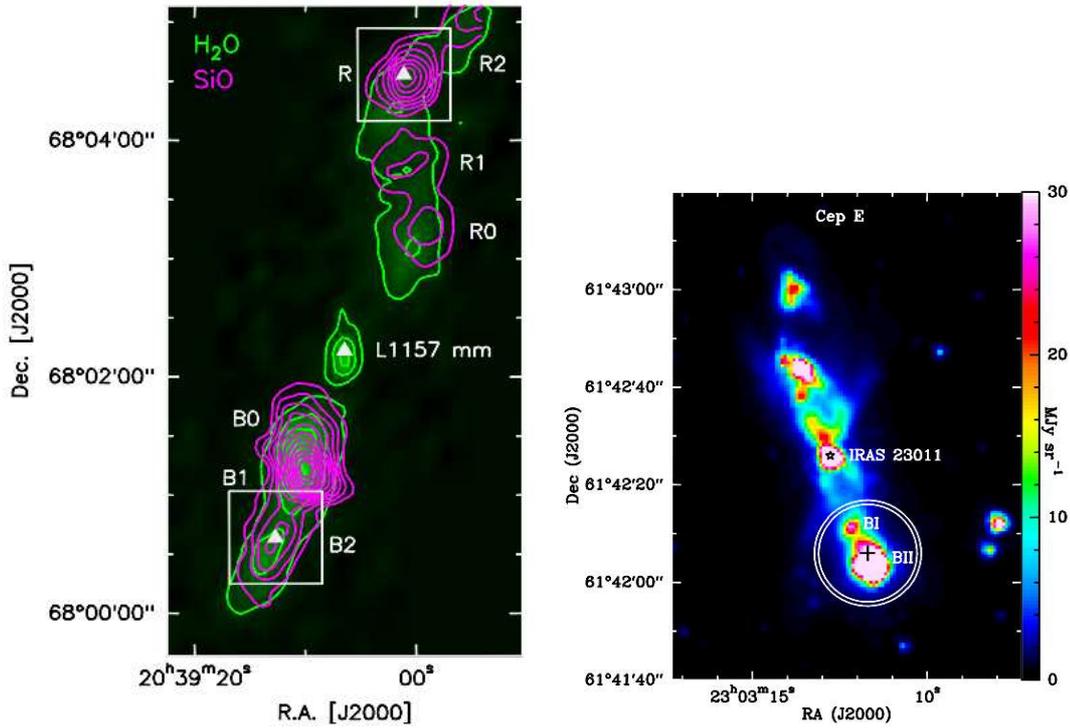


Figura 4.4: (esquerda) Mapa dos jatos bipolares do sistema protoestelar L1157-mm. O mapa foi realizado a partir da emissão da H_2O e SiO em 179 e 130 μm , respectivamente (Santangelo et al 2013). (direita) Mapa da emissão em $\sim 4.5 \mu\text{m}$ do sistema protoestelar Cepheus E (Gómez-Ruiz et al. 2012).

- * Na direção de B1, $\alpha_{J2000} = 20^{\text{h}} 39^{\text{m}} 10.^{\text{s}}2$ e $\delta_{J2000} = +68^{\circ} 01' 10''$, foram usados os receptores EMIR nas bandas E090, 80 – 116 GHz; E150, 128 – 173 GHz; E230, 200 – 320 GHz e E330, 329 – 350 GHz; os quais, por sua vez, foram conectados aos espectrômetros FTS e WILMA, de modo que se obtiveram espectros com resoluções de 195 kHz e 2 MHz, respectivamente. A resolução espectral em velocidade foi ajustada a 1 km s^{-1} . Com o objetivo de obter linhas de base planas ao longo das bandas, as observações foram realizadas executando o modo WB;
- * Na direção de B2, $\alpha_{J2000} = 20^{\text{h}} 39^{\text{m}} 12.^{\text{s}}6$ e $\delta_{J2000} = +68^{\circ} 00' 40''$, foram realizadas observações complementares nos meses de dezembro de 2012 e 2013. O mesmo procedimento realizado em B1 foi usado para efetuar as observações em B2. Não obstante, por questões técnicas, só se empregou a instrumentação na banda E090 obtendo um espectro de 83 a 107 GHz.

As observações na direção do sistema protoestelar Cepheus E ($\sim 730 \text{ pc}$), $\alpha_{J2000} = 23^{\text{h}} 03^{\text{m}} 13.^{\text{s}}0$ e $\delta_{J2000} = +61^{\circ} 42' 21''$, foram realizadas em três seções ao longo dos meses de março e julho de 2010 e fevereiro de 2011. Um total de oitenta horas foram requeridas para completar o levantamento milimétrico. Neste levantamento foi usada a mesma configuração de receptores e espectrômetros empregada na observação de B1.

Na figura 4.4 mostramos um mapa do sistema Cepheus E, tomado pela câmara *Spitzer/IRAC* em $4.5 \mu\text{m}$, cuja protoestrela central é IRAS+23011 (Gómez-Ruiz et al. 2012). A diferença da metodologia usada em L1157, onde duas regiões do JS foram observadas, é que

neste levantamento as observações correspondem estritamente ao objeto central.

4.4 Redução dos dados

A redução dos dados foi realizada por meio do programa GILDAS (Grenoble Image and Line Data Analysis Software),⁵ que através das suas ferramentas permite resolver questões técnicas, reduzir e interpretar dados em radioastronomia. GILDAS funciona através de linha de comandos e conta com quatro pacotes, a saber

- * CLASS, Continuum and Line Analysis Single-dish Software, útil para reduzir e analisar dados do telescópio IRAM 30m;
- * GREG, Grenoble Graphic, é o pacote (interface) que permite gráficar espectros, mapas e figuras em geral;
- * ASTRO, ferramenta que permite elaborar rotinas observacionais;
- * CLIC, Continuum and Line Interferometer Calibration, pacote específico para calibrar os dados do interferômetro *Plateau de Bure*.

Na figura 4.5 mostramos um exemplo de um espectro, correspondente à banda E090, das fontes B1 e Cepheus E, onde os eixos x e y correspondem à frequência e temperatura de antena, respectivamente.

⁵<http://www.iram.fr/IRAMFR/GILDAS/>

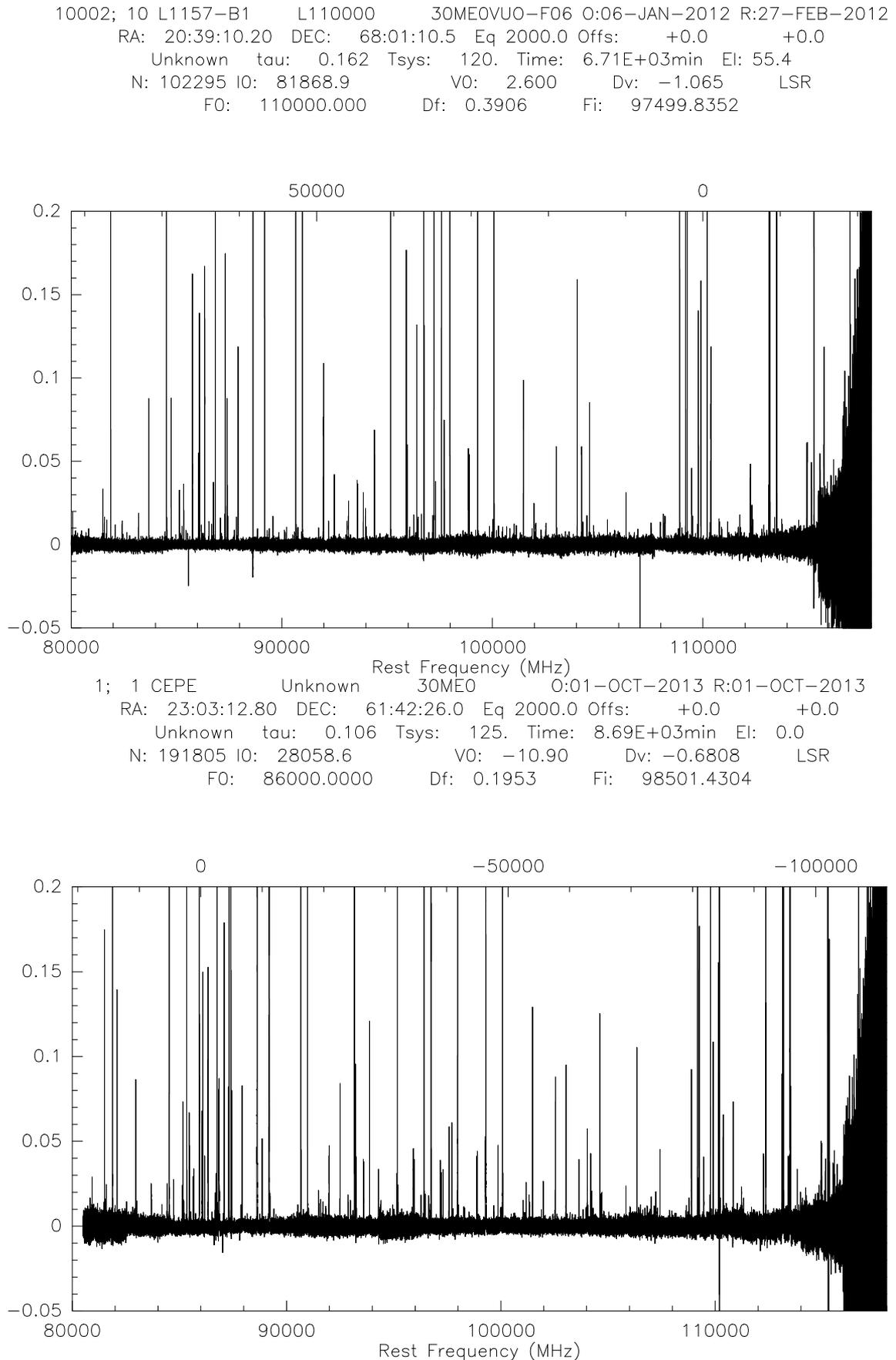


Figura 4.5: Espectros da banda E090 correspondentes às fontes L1157-B1 (acima) e Cepheus E (abaixo). Note a elevada densidade de linhas ao longo de uma única banda.

A identificação das linhas de emissão foi realizada através da ferramenta Weeds,⁶ que funciona como uma extensão do pacote CLASS. Por meio de Weeds podem ser carregados os catálogos CDMS e JPL (Molecular Spectroscopy Jet Propulsion Laboratory),⁷ de modo que as linhas de emissão podem ser rapidamente identificadas ao introduzir um intervalo de frequência na rotina, ver figura 4.6.

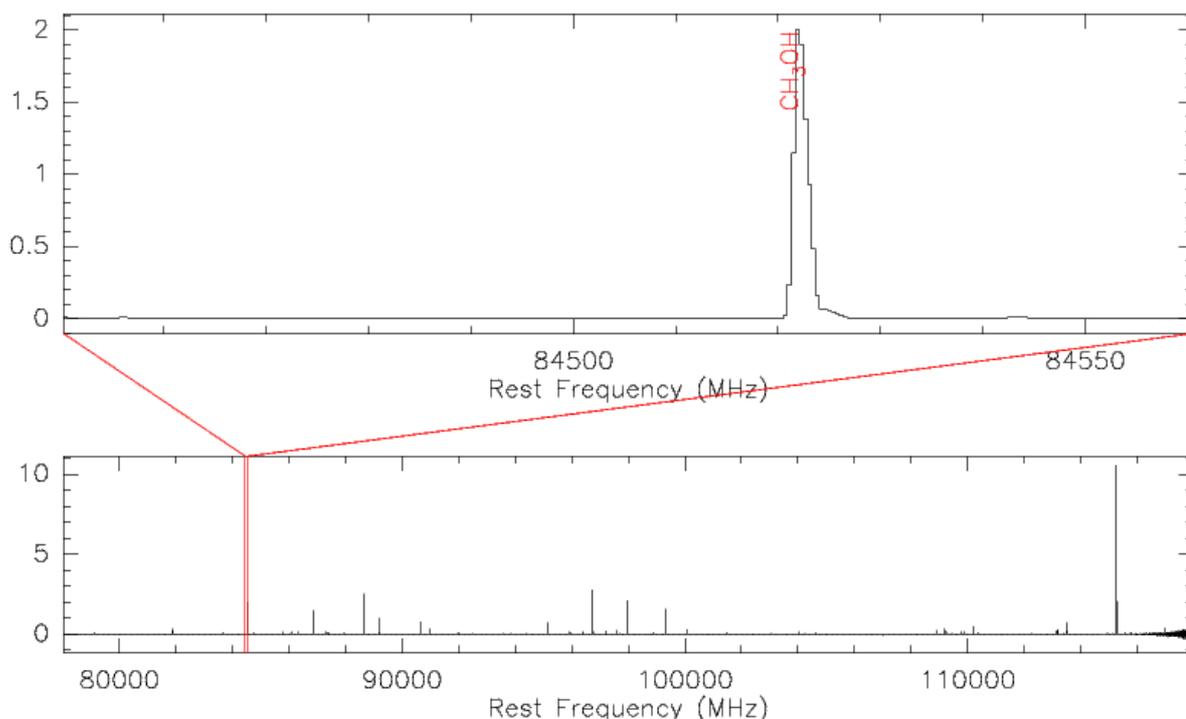


Figura 4.6: Identificação de linhas de emissão através do pacote CLASS e extensão Weeds.

Os catálogos CDMS e JPL contêm as propriedades espectroscópicas de centos de espécies químicas que vão desde o simples H até compostos como H-C≡C-C≡C-C≡C-C≡C-C≡C-C≡N. Essas bases de dados, ao serem executadas e carregadas através de Weeds, facilitam a análise das linhas de emissão.

Outra ferramenta que serviu para analisar e interpretar os dados foi o software CASSIS (Centre d'Analyse Scientifique de Spectres Instrumentaux et Synthétiques).⁸ Por meio de CASSIS (a) foram identificadas e confirmadas as linhas detectadas através de CLASS-Weeds. (b) foram derivadas as condições de excitação, através do método do DR. (c) Usando o código de transferência radiativa LTE-RADEX, baseado em condições de equilíbrio termodinâmico local, foram modeladas as linhas de emissão com o objetivo de compará-las com as detectadas pela antena. Os resultados serão apresentados no capítulo 5.

⁶A palavra “Weeds” é o nome que os espectroscopistas lhe dão às moléculas que têm muitas transições (sub)milimétricas.

⁷<http://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/catalog/catform.html>

⁸<http://cassis.irap.omp.eu/>

4.5 Calibração dos dados

“O objetivo da astronomia observacional é extrair a informação coletada através dos telescópios, por exemplo, temperatura, abundância, luminosidade etc. A veracidade dessas propriedades dependerá do funcionamento da instrumentação envolvida ao longo do processamento do sinal. Para isso, é estritamente necessário calibrar os dados medidos” (Kramer 2013).

Em primeira instância, devemos conhecer a contribuição que tem a emissão atmosférica (T_{atm}) na temperatura da antena T_a , pois as suas perturbações podem tornar o sinal flutuante, alterando o fundo espectral.

Na prática, as varreduras realizadas por meio do modo WB permitem conhecer as mudanças atmosféricas durante uma seção de observação. Para realizar a calibração atmosférica, devemos saber que a temperatura de antena é definida pela expressão

$$T_a = F_{eff}[T_{atm} \exp(-a\tau) + T_{astro}] + (1 - F_{eff})T_{loss},$$

onde F_{eff} é um parâmetro conhecido como *forward efficiency*, eficiência do feixe frontal, e representa a fração da potência apanhada no hemisfério frontal do feixe; o parâmetro a é uma função que leva em consideração a massa da coluna do ar ao longo do zênite; τ é a profundidade óptica atmosférica; T_{astro} corresponde à emissão da fonte e T_{loss} é um parâmetro que estima o sinal perdido pela eficiência que não é 100 % entre a fonte e a instrumentação (Pety, Bardeau e Reynier 2009).

Usando os valores informados no “Telescope System Summary”,⁹ realizamos dois ajustes para estimar F_{eff} . Por um lado

$$F_{eff} = 97.91 - 0.0339F(\text{GHz}), \quad (4.1)$$

apropriado para o intervalo de frequência F de ~ 80 a 170 GHz. Pelo outro

$$F_{eff} = 115.6 - 0.102F(\text{GHz}), \quad (4.2)$$

apropriado para o intervalo de frequência F de ~ 200 a 350 GHz. Na figura 4.7, mostramos os ajustes correspondentes às equações (4.1) e (4.2).

Em segunda instância, devemos definir o parâmetro eficiência em abertura η_A (§ 1.4.1). Para isso, devemos conhecer a densidade de fluxo (S_ν), que é a potência radiada por uma dada fonte por unidade de área e frequência

$$S_\nu = \frac{2k\pi}{\lambda^2} \frac{\theta_s^2}{4} J_\nu(T_B),$$

onde θ_s é o tamanho angular da fonte e J_ν é a temperatura da radiação segundo a aproximação de Rayleigh-Jeans (Kramer 1997; Wilson, Rohlfs e Hüttemeister 2005).

Para o IRAM 30m, vários planetas do Sistema Solar são úteis para estimar S_ν . Marte, devido a sua superfície sólida e tênue atmosfera, exibe um perfil radiativo próximo de um corpo negro. Não obstante, tempestades de areia podem alterar a sua temperatura de brilho. Apesar de ser uma fonte fraca, as temperaturas de brilho de Urano, no intervalo

⁹<http://www.iram-institute.org/EN/content-page-58-7-55-58-0-0.html>

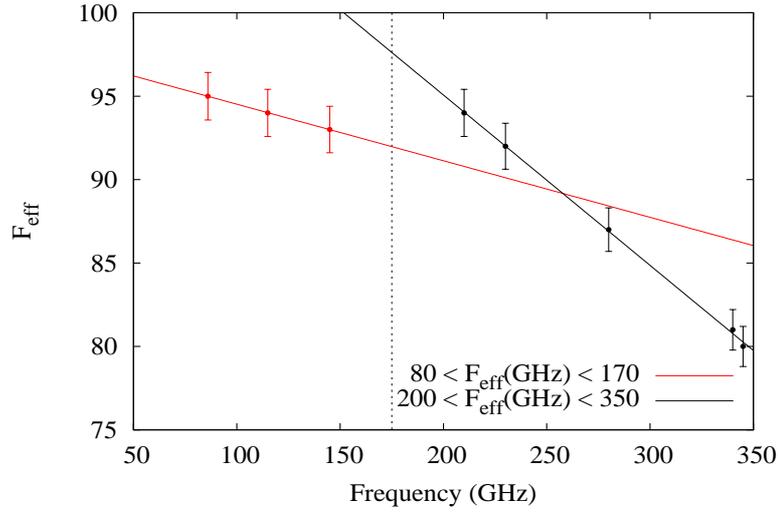


Figura 4.7: Ajuste da eficiência do feixe frontal (F_{eff}) para dois intervalos de frequência; a reta vermelha, para um intervalo $\lesssim 180$ GHz; a reta preta, para um intervalo entre ~ 200 e 350 GHz.

espectral da antena, são bem comportadas e conhecidas, mas, podem aparecer interferências por absorções da molécula metano (CH_4). Mercúrio não é usado devido a seu trânsito rápido. Júpiter é limitado pelas fortes absorções atmosféricas de moléculas como NH_3 e PH_3 . Saturno exibe fortes absorções atmosféricas e os anéis afetam o seu perfil de emissão.

Aplicando o parâmetro η_A podemos conhecer a porcentagem de radiação efetivamente processada pela antena (P_e), que vem dada pela expressão

$$P_e = \frac{1}{2}(\eta_A A_g S_\nu),$$

onde o fator 1/2 discrimina uma polarização e A_g é a abertura geométrica, que para o IRAM 30m, é de $\sim 707 \text{ m}^2$. Em termos técnicos, a potência detectada pela antena é determinada pela equação $W_\nu = kT_a F_{eff}$. Logo, igualando W_ν e P_e obtemos

$$\frac{1}{2}(\eta_A A_g S_\nu) = kT_a F_{eff},$$

de modo que podemos definir η_A como

$$\eta_A = \frac{2kT_a F_{eff}}{A_g S_\nu},$$

onde, como mencionamos anteriormente, S_ν é a densidade de fluxo de uma fonte de calibração conhecida: Marte ou Urano.

Outro parâmetro que devemos calibrar está associado com o feixe principal (§ 1.4.1). A “eficiência principal de feixe”, B_{eff} , que relaciona os ângulos sólidos do feixe principal (Ω_{MB}) e da antena (Ω_A), é dada por

$$B_{eff} = \frac{\Omega_{MB}}{\Omega_A}.$$

Através de B_{eff} podemos conhecer a porcentagem de potência efetivamente detectada no feixe principal de observação. Para o IRAM 30m, os valores estão tabelados no *Telescope System Summary*. Devido à dependência que Ω_{MB} exibe com o comprimento de onda, nós realizamos um ajuste dos valores de B_{eff} em função da frequência F (em GHz)

$$B_{eff} = 0.892 - 6.9 \times 10^{-4}F - 2.6 \times 10^{-6}F^2.$$

Na figura 4.8 exibimos o ajuste de B_{eff} em função da frequência (de ~ 80 até 350 GHz). Podemos transformar a temperatura de antena em temperatura de feixe principal (T_{mb}) através da seguinte expressão

$$T_{mb} = T_a \frac{F_{eff}}{B_{eff}},$$

na qual, segundo o raciocínio desenvolvido, T_{mb} é o brilho da fonte contido no feixe principal (Ω_{MB}). Por outro lado, é necessário fazer mais um ajuste relacionado com o tamanho da fonte. Para isto, devemos levar em consideração o parâmetro *filling factor* (η_f), “fator de preenchimento”, que é dado por

$$\eta_f = \frac{\theta_s^2}{\theta_s^2 + \text{HPBW}},$$

onde θ_s é o tamanho da fonte e o HPBW (Half Power Beam Width) é a potência dada pela largura do feixe-a-meia-altura, cujo valor vem dado por $\text{HPBW} = 2460/F(\text{GHz})$. Por conseguinte, a temperatura de brilho de uma dada emissão, segundo o tamanho da fonte, pode ser determinada por meio do quociente

$$T_b = \frac{T_{mb}}{\eta_f}.$$

Com base na literatura, usamos tamanhos de 15 a 18'' para os sistemas protoestelares estudados.

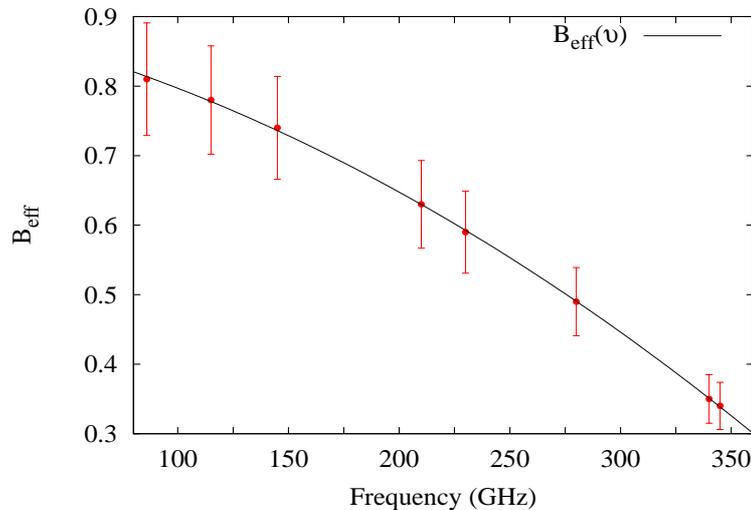


Figura 4.8: Ajuste da eficiência do feixe principal (B_{eff}) em função da frequência.

Capítulo 5

Astroquímica observacional: resultados

A detecção de moléculas em objetos como meteoritos, cometas, planetas e no MI em geral, constitui o principal pilar da Astroquímica. Desde 1864 há trabalhos publicados sobre a presença de moléculas em cometas. Não obstante, tiveram que passar aproximadamente 70 anos até que, em 1937, foi anunciada a detecção da molécula CH em regiões interestelares (Donati 1864; Swings e Rosenfeld 1937). Até hoje, e em função do avanço das técnicas observacionais, aproximadamente 200 moléculas foram identificadas em ambientes extraterrestres.

Nesta seção apresentaremos os resultados do projeto ACHEMOS, onde foi estudada a presença de moléculas prebióticas e orgânicas como a formamida (NH_2CHO), HNC, HCNO, HC_3N e HC_5N na direção dos sistemas protoestelares L1157 e Cepheus E. Os resultados a respeito da detecção da formamida foram publicados recentemente, em um trabalho intitulado: *Molecules with a peptide link in protostellar shocks: a comprehensive study of L1157*, na revista MNRAS.

5.1 Detecção de formamida em B1 e B2

A formamida é a menor molécula prebiótica composta por quatro dos seis elementos biogênicos (C, H, N, O, P e S), os quais por sua vez, a exceção dos gases He e Ne, são os mais abundantes no Universo. O potencial prebiótico da formamida reside na sua ligação peptídica $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-$, presente em aminoácidos e proteínas. Ademais, na presença de água, ao ser irradiada e aquecida, conduz à formação das nucleobases que compõem o material genético (Bredereck et al. 1959; Barks et al. 2010; Saladino et al. 2012). No cenário da sopa primordial, isso ajudaria no entendimento das primeiras manifestações do fenômeno vida. A formamida foi detectada pela primeira vez na década de setenta na direção de Sgr B2 (Rubin et al. 1971). Trabalhos recentes anunciam a sua detecção em nuvens moleculares, regiões circunstelares e cometas (Nummelin et al. 2000; Bockelée-Morvan et al. 2000; Bisschop et al. 2007; Motiyenko et al. 2012).

Os levantamentos na direção da região de choque B1 foram feitos nas bandas em 3 mm (80 - 116 GHz), 2 mm (128 - 173 GHz), 1.3 mm (200 - 320 GHz) e 0.8 mm (329 - 350 GHz). Na direção de B2, os dados correspondem a um intervalo que vai de 83 a 107 GHz. Essas fontes exibiram um elevado número de emissões de NH_2CHO , isto é, transições desde $11_{1,10} \rightarrow 10_{1,9}$ (81.693 GHz) até $4_{0,4} \rightarrow 3_{0,3}$ (251.567 GHz). A redução dos dados

foi realizada usando o pacote GILDAS/CLASS90. A identificação das linhas foi realizada usando as bases de dados CDMS, JPL e NIST-LOVAS,¹ que foram carregadas através do pacote Weeds (§ 4.4).

A análise das linhas da formamida foi realizada sob o critério de transições com relação $S/R \geq 3\sigma$. Foram identificadas um total de vinte e cinco linhas na direção da região B1. Não obstante, duas delas apresentam intensidades e A_{ul} anômalos (coeficientes de Einstein, ver subseção 1.4.2), apoiando-nos na literatura, determinamos que são linhas contaminantes, a saber: as transições $3_{2,2} - 4_{1,3}$, 93871.691 MHz, e $7_{2,6} - 7_{0,7}$, 251567.075 MHz, correspondentes à formamida, estão contaminadas pelas emissões do CCS, 93870.107 MHz, e C_2H_5OH , 251566.455 MHz, respectivamente. Na direção da região de choque B2 foram detectadas sete linhas de emissão, porém, também foi identificada a linha contaminante do CCS em 93870.107 MHz.

Na tabela 5.1 foram listados os parâmetros espectroscópicos e de ajuste das transições de NH_2CHO para as regiões B1 e B2. Nas figuras 5.1 e 5.2 são apresentadas as linhas da formamida identificadas em B1 e B2, respectivamente. Os histogramas pretos das figuras 5.1 e 5.2 representam os espectros observados. Os histogramas vermelhos correspondem à simulação das emissões. Para isso, usamos o código LTE-RADEX do programa CASSIS, que permite modelar linhas de emissão considerando processos radiativos em equilíbrio termodinâmico local e por colisões em equilíbrio estatístico. As variáveis de entrada para rodar o código foram:

1. Densidade numérica de H_2 ;
2. Temperatura cinética do objeto;
3. Velocidade relativa do objeto (V_{lsr});
4. Tamanho do objeto, entre $15''$ e $18''$;
5. Densidade colunar de NH_2CHO ;
6. FWHM das linhas de NH_2CHO ;

A concordância entre a emissão modelada e a observada é uma garantia da hipótese LTE. Os valores de τ , obtidos por meio do modelo, estão compreendidos entre $0.0003 \lesssim \tau \lesssim 0.014$. Isto também indica que a condição de LTE é válida, pois as linhas não são opticamente espessas.

¹NIST Recommended Rest Frequencies for Observed Interstellar Molecular Microwave Transitions
<http://physics.nist.gov/cgi-bin/micro/table5/start.pl>

Tabela 5.1: Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão de NH_2CHO identificadas nas regiões de choque (a) B1 e (b) B2.

(a)

Transição $J'_{k'_a k'_c} \rightarrow J_{k_a k_c}$	Frequência MHz	A_{ul} 10^{-5} s^{-1}	E_u K	HPBW "	$\int T_{mb} dv$ mK km s $^{-1}$	FWHM km s $^{-1}$	V_{lsr} km s $^{-1}$
$4_{1,4} \rightarrow 3_{1,3}$	81693.446	3.46	12.8	30.1	93(8)	5.4(7)	0.6(2)
$4_{0,4} \rightarrow 3_{0,3}$	84542.330	4.09	10.2	29.1	118(5)	6.1(3)	0.9(2)
$4_{2,3} \rightarrow 3_{2,2}$	84807.795	3.09	22.1	29.0	19(3)	3.4(8)	0.8(3)
$4_{2,2} \rightarrow 3_{2,1}$	85093.272	3.13	22.1	28.9	22(4)	5.0(1)	0.5(6)
$4_{1,3} \rightarrow 3_{1,2}$	87848.873	4.30	13.5	28.0	112(4)	5.5(4)	0.2(2)
$3_{2,2} \rightarrow 4_{1,3}^\dagger$	93871.691	0.04	18.0	26.2	203.9(8)	5.0(2)	4.7(1)
$5_{1,5} \rightarrow 4_{1,4}$	102064.267	7.06	17.7	24.1	107(6)	6.5(5)	0.6(3)
$5_{0,5} \rightarrow 4_{0,4}$	105464.219	8.11	15.2	23.3	87(7)	5.1(6)	0.4(3)
$5_{2,4} \rightarrow 4_{2,3}$	105972.599	6.92	27.2	23.2	35(6)	3.0(1)	0.1(3)
$5_{2,3} \rightarrow 4_{2,2}$	106541.679	7.03	27.2	23.1	41(1)	6.0(2)	0.4(6)
$5_{1,4} \rightarrow 4_{1,3}$	109753.503	8.78	18.8	22.4	85(7)	5.2(5)	0.4(2)
$6_{1,5} \rightarrow 5_{1,4}$	131617.902	15.6	25.1	18.7	61(10)	2.9(6)	1.1(3)
$7_{1,7} \rightarrow 6_{1,6}$	142701.325	20.2	30.4	17.2	35(4)	1.9(5)	0.8(2)
$7_{0,7} \rightarrow 6_{0,6}$	146871.475	22.5	28.3	16.7	49(10)	3.7(7)	0.7(4)
$7_{1,6} \rightarrow 6_{1,5}$	153432.176	25.1	32.5	16.0	45(15)	2.5(6)	1.4(3)
$5_{1,5} \rightarrow 4_{0,4}$	156835.561	0.92	17.7	15.7	31(10)	1.8(7)	2.3(3)
$10_{1,10} \rightarrow 9_{1,9}$	203335.761	60.3	56.8	12.1	23(10)	3.0(2)	1.5(7)
$10_{0,10} \rightarrow 9_{0,9}$	207679.189	64.7	55.3	11.8	35(10)	3.0(1)	1.6(4)
$10_{2,9} \rightarrow 9_{2,8}$	211328.960	65.6	67.8	11.6	46(10)	4.0(1)	2.1(8)
$10_{3,8} \rightarrow 9_{3,7}$	212572.837	63.3	82.9	11.6	23(5)	1.0(1)	2.0(4)
$10_{1,9} \rightarrow 9_{1,8}$	218459.213	74.8	60.8	11.3	52(10)	5.0(1)	0.7(9)
$10_{3,7} \rightarrow 11_{1,10}$	220538.374	0.02	82.9	11.2	32(5)	4.0(2)	2.1(7)
$11_{0,11} \rightarrow 10_{0,10}$	227606.176	2.10	66.3	10.8	22(10)	2.0(1)	0.6(5)
$11_{1,10} \rightarrow 10_{1,9}$	239952.354	99.6	72.3	10.2	59(10)	6.0(1)	1.4(5)
$7_{2,6} \rightarrow 7_{0,7}^\ddagger$	251567.075	0.24	40.4	9.8	76(10)	5.0(1)	1.5(5)

(b)

Transição $J'_{k'_a k'_c} \rightarrow J_{k_a k_c}$	Frequência MHz	A_{ul} 10^{-5} s^{-1}	E_u K	HPBW "	$\int T_{mb} dv$ mK km s $^{-1}$	FWHM km s $^{-1}$	V_{lsr} km s $^{-1}$
$4_{0,4} \rightarrow 3_{0,3}$	84542.330	4.09	10.2	29.1	185(20)	4.5(6)	1.4(3)
$4_{2,2} \rightarrow 3_{2,1}$	85093.272	3.13	22.1	28.9	71(20)	4.0(1)	1.0(4)
$4_{1,3} \rightarrow 3_{1,2}$	87848.873	4.30	13.5	28.0	185(10)	3.4(3)	1.6(1)
$3_{2,2} \rightarrow 4_{1,3}^\dagger$	93871.691	0.04	18.0	26.2	122(5)	3.7(4)	6.9(1)
$5_{1,5} \rightarrow 4_{1,4}$	102064.267	7.06	17.7	24.1	119(10)	3.2(6)	1.9(2)
$5_{0,5} \rightarrow 4_{0,4}$	105464.219	8.11	15.2	23.3	168(10)	2.8(3)	1.6(1)
$5_{2,4} \rightarrow 4_{2,3}$	105972.599	6.92	27.2	23.2	59(20)	3.3(1)	0.7(4)

Os números entre parênteses representam a incerteza.

 † Linha contaminada pela transição ($7_8 \rightarrow 6_7$) do CCS a 93870.107 MHz. ‡ Contaminação por $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

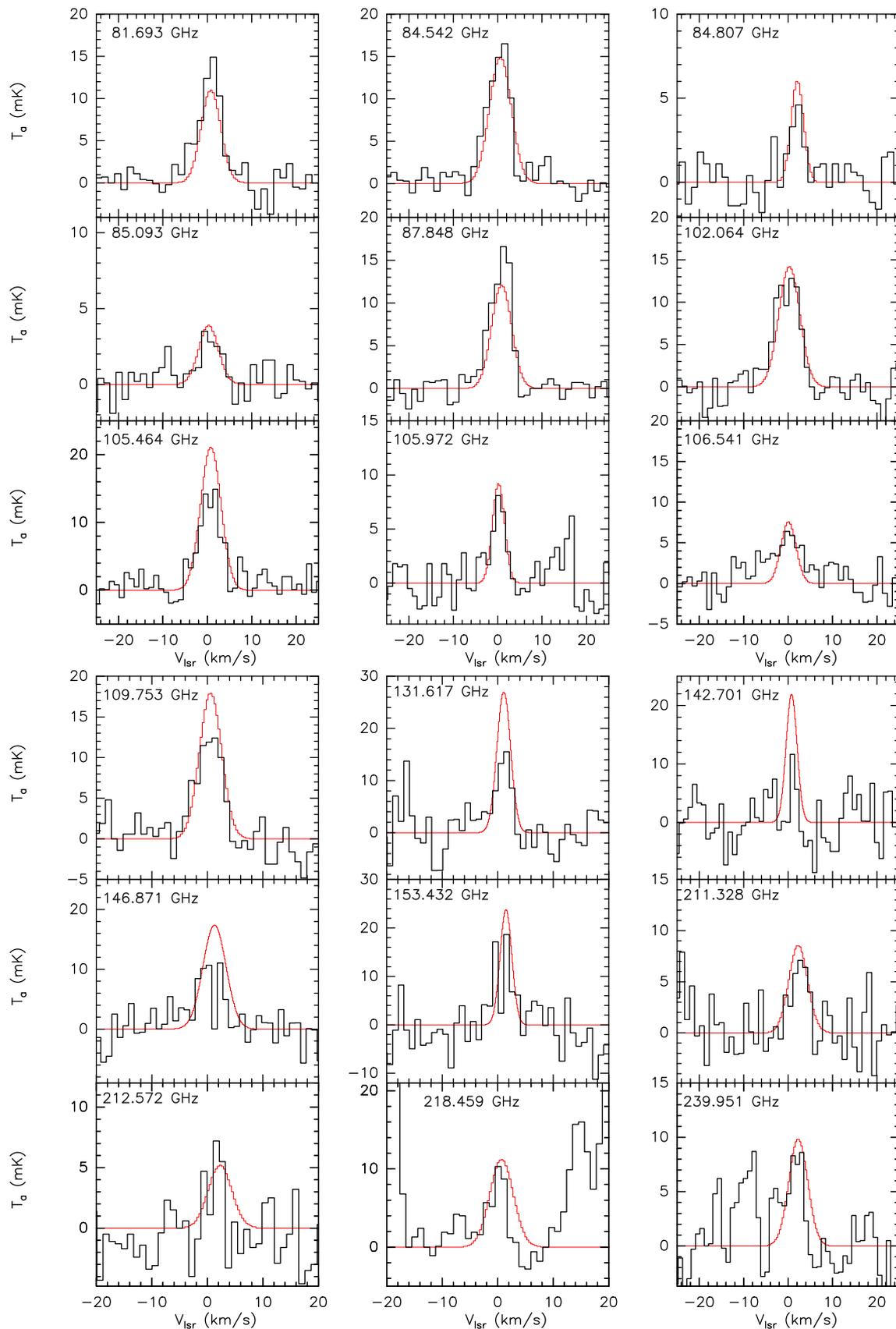


Figura 5.1: Linhas de emissão da formamida detectadas na região de choque B1. Os histogramas preto e vermelho correspondem aos espectros observados e modelados, usando o código LTE-RADEX, respectivamente.

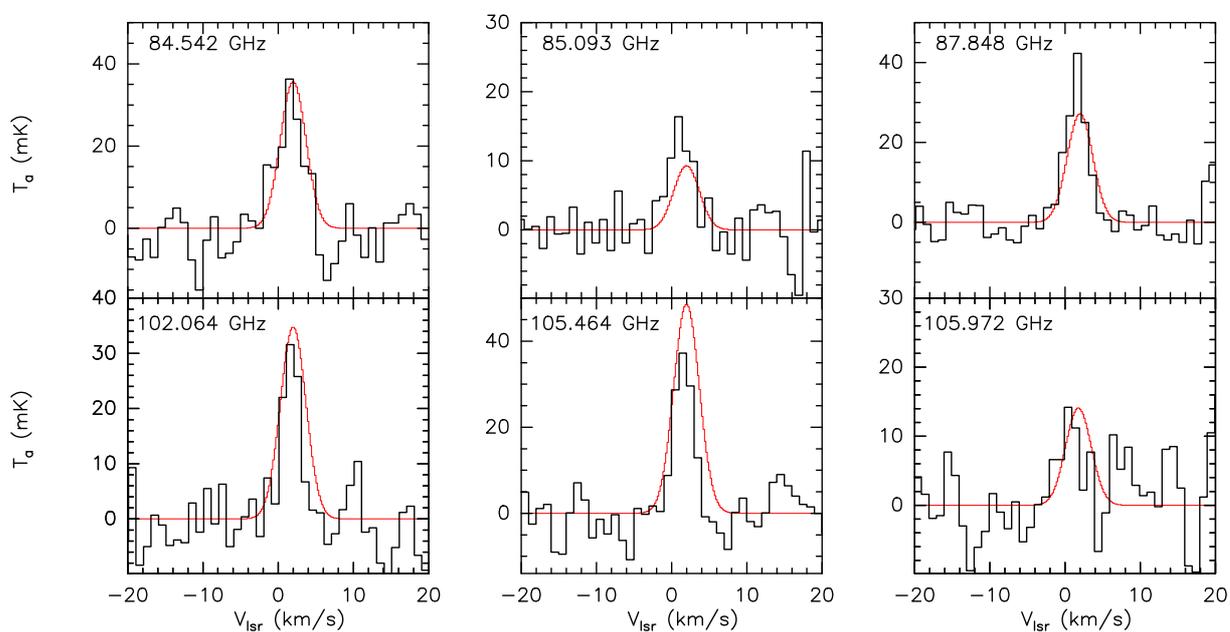


Figura 5.2: Linhas de emissão da formamida detectadas na região de choque B2. Os histogramas preto e vermelho correspondem aos espectros observados e modelados, usando o código LTE-RADEX, respectivamente.

5.1.1 Condições de excitação

O perfil das linhas de emissão revela características sobre a dinâmica dos JP. Lefloch et al. (2012) analisaram o perfil das transições de CO ($J = 3 - 2$) em vários pontos ao longo do JS impulsionado pela protoestrela L1157-mm. Eles determinaram que o perfil das linhas pode ser ajustado por uma lei exponencial proporcional a $\exp(-|V_{lsr}/V_0|)$, onde V_0 é um coeficiente de ajuste.

Nós analisamos o perfil das linhas de NH_2CHO , mesmo não tendo as elevadas intensidades que exibem os picos de CO, estudados por Lefloch et al. (2012). Para isso, usamos o pico, correspondente à transição $4_{0,4} \rightarrow 3_{0,3}$ (84.542 GHz), detectado em B1, pois esse possui a relação S/R mais alta. Aplicando a lei exponencial mencionada acima, nós encontramos que o perfil da linha é ajustado através de $V_0 = 2.5 \pm 0.4 \text{ km s}^{-1}$ (ver figura 5.3). Esse resultado estaria de acordo com o quotado por Lefloch et al. (2012), onde o coeficiente $V_0 \approx 2.5 \text{ km s}^{-1}$ estaria associado com a cavidade presente na região B1.

Usando o método do DR foram determinadas as condições de excitação da formamida, isto é, foram determinadas a temperatura rotacional (T_{rot}) e a densidade colunar da formamida (ver § 1.4.3). Os diagramas rotacionais, correspondentes às regiões de choque B1 e B2, são apresentados na figura 5.4.

Na direção de B1 obteve-se um resultado peculiar, pois aparecem duas distribuições de $\ln N_u/g_u$ vs E_u , que foram denominadas, segundo a temperatura rotacional, como componentes de alta e baixa excitação (figura 5.4a). A componente de baixa excitação abarca transições desde $4_{1,4} \rightarrow 3_{1,3}$ (81.693 GHz) até $10_{3,8} \rightarrow 9_{3,7}$ (212.572 GHz). A densidade colunar e temperatura rotacional determinadas foram $3.5 \pm 0.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e $10 \pm 3 \text{ K}$, respectivamente. A componente de alta excitação, que abarca transições desde $10_{1,9} \rightarrow 9_{1,8}$ (218.459 GHz) até $11_{1,10} \rightarrow 10_{1,9}$ (239.952 GHz), exibiu uma densidade colunar e temperatura rotacional de $1.7 \pm 0.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e $34 \pm 4 \text{ K}$, respectivamente.

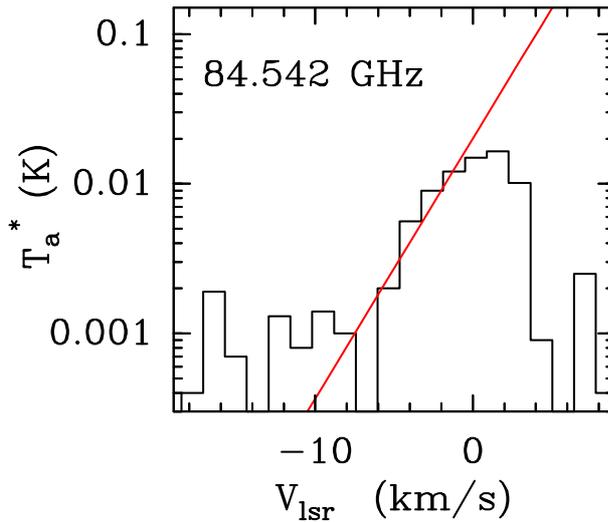


Figura 5.3: Ajuste da linha de emissão $4_{0,4} \rightarrow 3_{0,3}$ da formamida através da função $\propto \exp(-|V_{lsr}/V_0|)$, onde $V_0 = 2.5 \text{ km s}^{-1}$. A linha vermelha representa o ajuste, o histograma corresponde à transição mencionada.

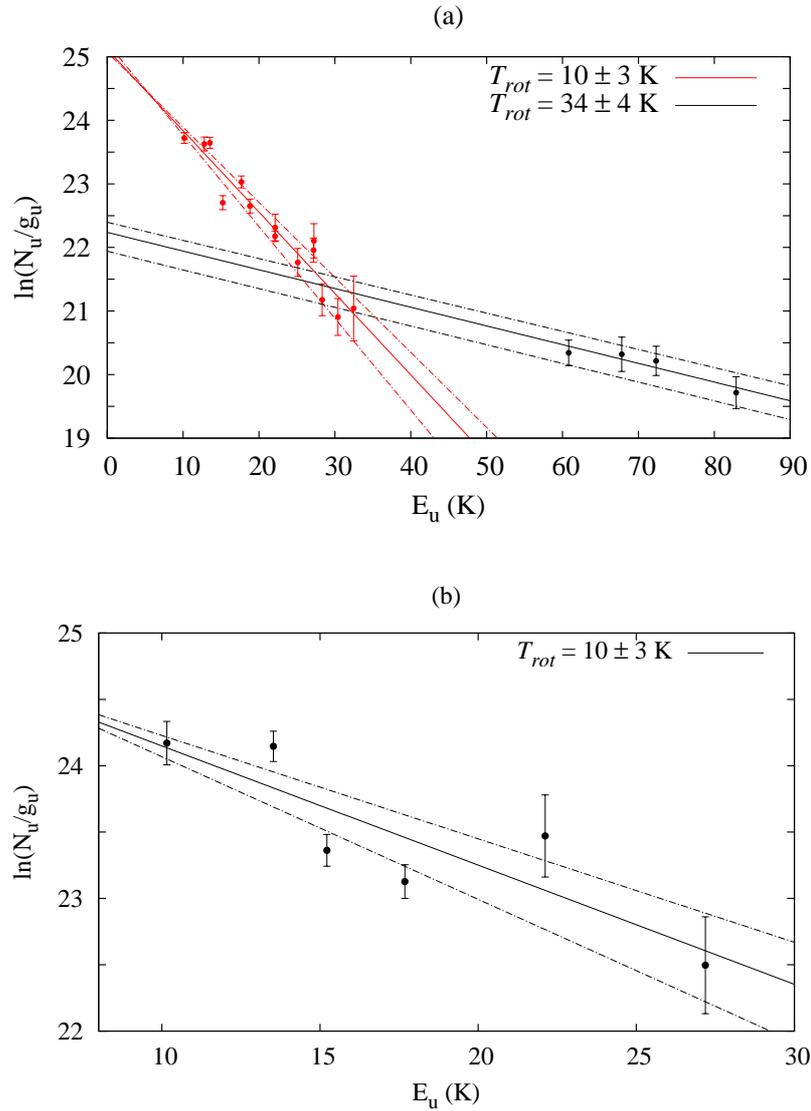


Figura 5.4: Diagrama rotacional do conjunto de emissões da formamida identificado nas regiões de choque (a) B1 e (b) B2.

Na direção de B2 obteve-se só uma distribuição de valores E_u vs $\ln N_u/g_u$, ver figura 5.4b. A densidade colunar e a temperatura rotacional determinadas foram de $5.9 \pm 1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ e $10 \pm 3 \text{ K}$, respectivamente.

Levando em consideração a densidade de H_2 das regiões B1 e B2 (Bachiller e Pérez-Gutiérrez 1997; Lefloch et al. 2012), cujos valores são $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ e $5.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente, foram estimadas as abundâncias de NH_2CHO . Para B1, as abundâncias nas componentes de baixa e alta excitação são $3.5 \pm 0.6 \times 10^{-9}$ e $1.7 \pm 0.4 \times 10^{-9}$, respectivamente. Para B2, obtivemos que $[\text{NH}_2\text{CHO}] = 1.1 \pm 0.2 \times 10^{-8}$.

5.1.2 Origem da formamida

A origem da formamida em condições interestelares pode dever-se a reações na fase gasosa ou condensada com posterior dessorção.

Não há muitos trabalhos que abordem a síntese na fase gasosa, até pela dificuldade instrumental que demanda o experimento. Hubbard et al. (1975) abordaram o problema fazendo reagir CO e NH₃ sob o estímulo de radiação UV, porém, a formamida apenas aparece como um produto secundário. Em contraste, há vários trabalhos que estudam o assunto simulando experimentalmente gelos interestelares. Demyk et al. (1998) e Jones, Bennet e Kaiser (2007) usando a mesma matriz, misturas de CO e NH₃ congeladas, mas sob o estímulo de elétrons (5 keV) e radiação UV (~ 10 eV), respectivamente, demonstraram que a formamida é produzida com relativa eficiência. Raunier et al. (2004) encontraram um resultado similar, porém, com a diferença de que o gelo consistiu de uma matriz de ácido isociânico (HNCO) irradiada por fótons UV, de modo que a formamida foi sintetizada a partir de reações entre moléculas de HNCO. Como podemos ver, a produção de NH₂CHO exibe uma peculiar dependência com a composição da matriz, da proporção e do agente ionizante. Por exemplo, Jheeta et al. (2012), ao contrário do trabalho realizado por Demyk et al. (1998), usaram uma matriz com CO₂ em vez de CO. O resultado exibe a formação de NH₄NH₂CO e não da molécula NH₂CHO.

Com o objetivo de explicar a formação de NH₂CHO nas regiões B1 e B2, usamos a ferramenta Astrochem² para modelar a abundância dessa molécula em um período de tempo da ordem da idade da nuvem L1157 (10⁶ anos).

Astrochem é uma ferramenta apropriada para modelar a química de ambientes como nuvens moleculares, regiões de fotodissociação e regiões circunstelares em geral. Para isso, em um arquivo de entrada são inseridas as abundâncias médias de elementos, moléculas e íons. Também se especificam parâmetros como o raio dos grãos, densidade de elétrons e a idade do objeto. Posteriormente, o código lê da base de dados do grupo “The Ohio State University Astrophysical Chemistry Group”³ as reações onde aparecem envolvidas as espécies introduzidas no arquivo de entrada. Assim, o programa calcula as abundâncias moleculares por meio de uma matriz Jacobiana (ver apêndice B).

Na tabela 5.2 listamos as cinco reações de formação e destruição da formamida com maiores coeficientes cinéticos, não obstante, no modelo consideramos aproximadamente cinquenta reações químicas, que foram computadas através da equação (1.1), expandida para i espécies químicas com densidades n_i e coeficientes k_i . Também foram incluídas reações estimuladas por elétrons, RC, fótons e de interação com grãos de poeira (ver § 1.1.1).

O cômputo também considera as características físicas do ambiente. No modelo consideramos que a temperatura do gás (T_g) e da poeira (T_d) estão em equilíbrio, $T_g = T_d = 70$ K; adotamos um coeficiente de extinção $A_V = 10$, consistente com as densidades colunares de ¹³CO e C¹⁸O para as regiões de choque B1 e B2; também consideramos um tamanho médio de grão de 0.1 μm. A respeito das abundâncias, como mencionamos acima, usamos valores médios para o MI, por exemplo, para as moléculas da reação (a) da tabela 5.2, adotamos que $[\text{NH}_2] = 5.04 \times 10^{-9}$ e $[\text{H}_2\text{CO}] = 5.29 \times 10^{-10}$.

²Página web <http://smaret.github.io/astrochem/>

³Página web <http://www.physics.ohio-state.edu/~eric/research.html>

Tabela 5.2: Principais reações de formação e destruição de NH_2CHO . Na segunda coluna são apresentados os coeficientes cinéticos avaliados em $T = 80$ K.

Equações químicas	$k(80 \text{ K})$ ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$)
Processos de formação	
(a) $\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}$	1×10^{-10}
(b) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}^+ + e^- \rightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}$	2.9×10^{-7}
Processos de destruição	
(c) $\text{H}_3^+ + \text{NH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}^+ + \text{H}_2$	3.9×10^{-8}
(d) $\text{CH}_3^+ + \text{NH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_5\text{N}^+ + \text{HCO}$	1.9×10^{-8}
(e) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$	1.8×10^{-8}
(f) $\text{H}^+ + \text{NH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CO}$	1.7×10^{-8}

Na figura 5.5(a) mostramos os resultados da evolução das abundâncias das moléculas que participam da reação (a) da tabela 5.2. Como podemos observar, através do modelo de reações químicas na fase gasosa, não podemos explicar a elevada abundância da formamida em B1 e B2, que é da ordem de 10^{-9} . No modelo, a formamida atinge um máximo de abundância, da ordem de 10^{-14} , em aproximadamente 10^3 anos.

Com o objetivo de explicar quais seriam as condições físico-químicas que reproduziriam os valores de abundância de NH_2CHO , derivados a partir das observações das regiões de choque B1 e B2, rodamos o código alterando as abundâncias dos precursores e a temperatura da região de choque; a saber

1. Alterando a abundância dos precursores:

Aumentamos sistematicamente as abundâncias de NH_2 e H_2CO mantendo intactas as propriedades físicas do modelo. O resultado foi exibido na figura 5.5(b); onde, podemos ver que em aproximadamente 1000 anos, a formamida atingiria uma abundância da ordem da obtida dos dados observacionais, 10^{-9} . Não obstante, esses valores só seriam atingidos supondo abundâncias de $[\text{NH}_2]$ e $[\text{H}_2\text{CO}]$ 100 e 1000 vezes maiores do que os valores médios para o MI, respectivamente.

2. Alterando a temperatura do choque:

Mantendo os valores médios de abundância dos precursores; isto é: $[\text{NH}_2] = 5.04 \times 10^{-9}$ e $[\text{H}_2\text{CO}] = 5.29 \times 10^{-10}$; aumentamos sistematicamente a temperatura do gás no modelo. O resultado é apresentado nas figuras 5.6(a), 5.6(b) e 5.6(c). Nessas figuras podemos ver o comportamento da abundância de NH_2CHO , H_2CO e NH_2 , em função do tempo, num intervalo de temperatura de 100 até 900 K. O valor mais alto de abundância de NH_2CHO , da ordem de 10^{-12} , se obteve para um modelo com $T = 500$ K. Contudo, esse valor é 1000 vezes menor do que o valor observado.

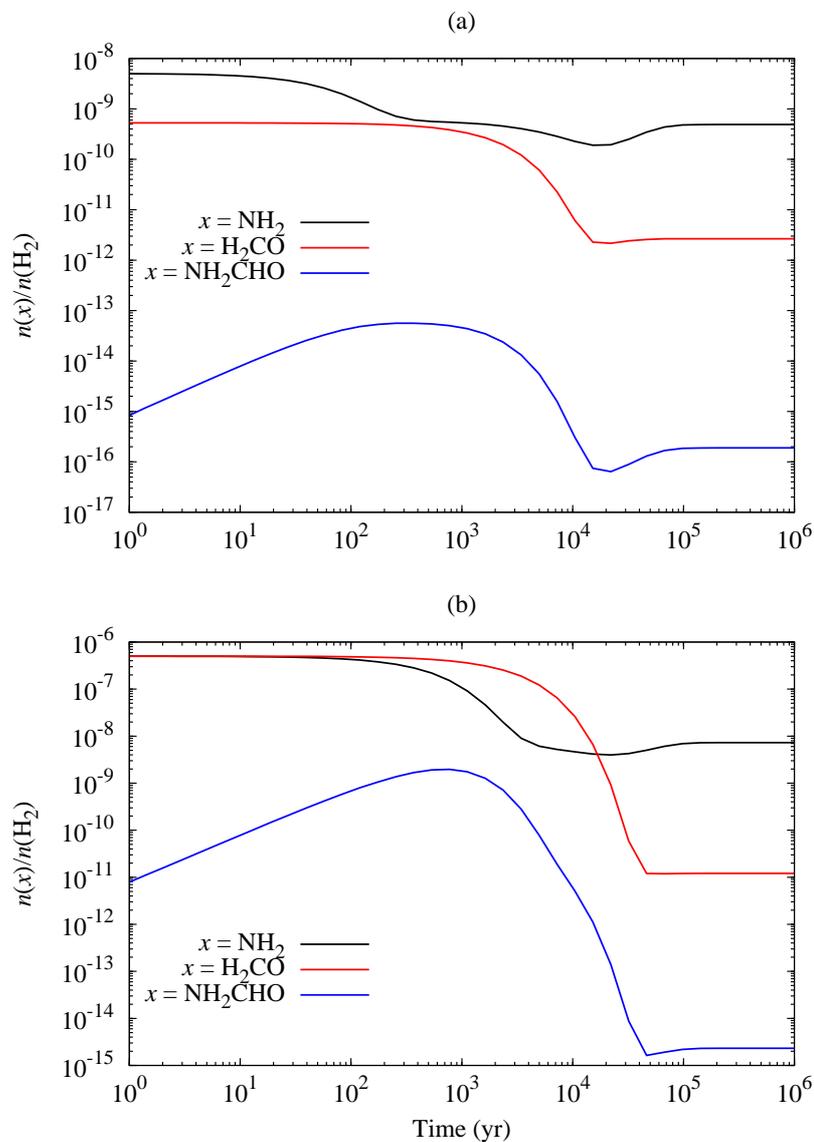


Figura 5.5: Modelo da evolução química da abundância da formamida (NH_2CHO), cujo mecanismo principal de formação é a reação $\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}$. Em (a) consideramos valores médios de abundância para NH_2 e H_2CO , 5.04×10^{-9} e 5.29×10^{-10} , respectivamente; em (b) aumentamos a abundância de maneira que $[\text{NH}_2] = [\text{H}_2\text{CO}] = 10^{-7}$.

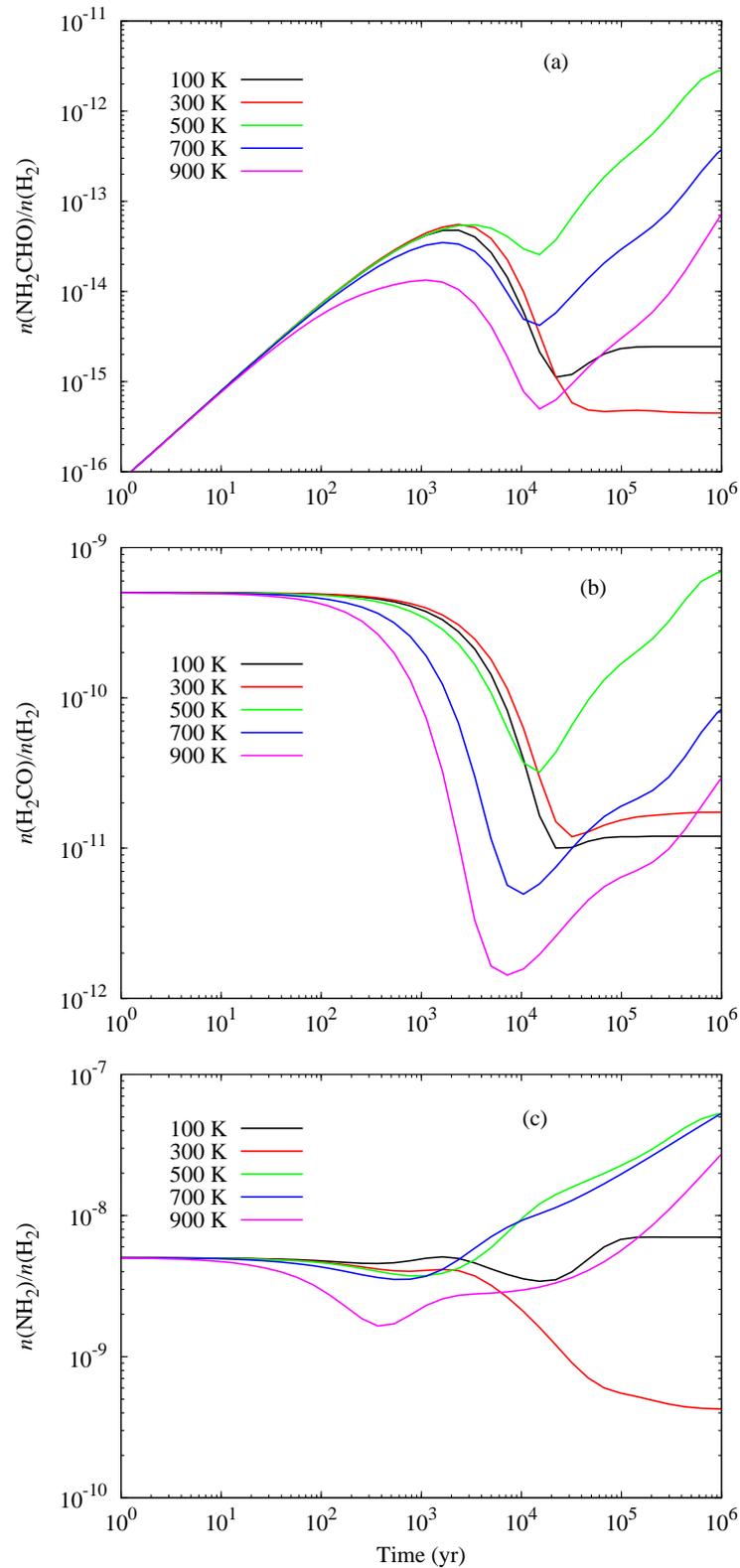


Figura 5.6: Em (a), (b) e (c) apresentamos a abundância em função do tempo das moléculas NH_2CHO , H_2CO e NH_2 , respectivamente. Para cada gráfico, as curvas representam o comportamento da abundância, para diferentes valores de temperatura do gás, das moléculas mencionadas.

5.2 Detecção de HNCO em B1 e B2

O ácido isociânico (HNCO) e seu isômero, o ácido fulmínico (HCNO), são as moléculas estruturalmente mais similares à formamida. Atualmente, trabalhos teóricos estão sendo desenvolvidos para explicar a síntese de NH_2CHO a partir das moléculas HNCO e HCNO. Experimentalmente, como foi mencionado anteriormente, sabe-se que gelos de HNCO sob o efeito de fótons UV produzem NH_2CHO (Raunier et al. 2004).

Neste trabalho não estudamos a química dos gelos de HNCO ou HCNO. Porém, achamos pertinente procurar as suas emissões em B1 e B2. Os resultados foram satisfatórios. Na tabela 5.3 listamos os parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão de HNCO detectadas nas regiões B1 e B2. Na figura 5.7 mostramos as linhas identificadas e os modelos espectrais baseados no código LTE-RADEX. Não houve linhas misturadas ou contaminadas por emissões de outras espécies químicas.

5.2.1 Linhas de emissão

Com o objetivo de comparar o perfil das emissões de NH_2CHO e HNCO, detectadas na região de choque B1, aplicamos a metodologia apresentada na subseção (5.1.1). Aplicando a lei exponencial proporcional a $\exp(-|V_{lsr}/V_0|)$ à transição $4_{0,4} \rightarrow 3_{0,3}$ do HNCO, cuja frequência é 87.925 GHz, encontramos que o perfil da linha é ajustado por meio de $V_0 = 2.5 \pm 0.5 \text{ km s}^{-1}$.

Tabela 5.3: Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão do HNCO identificadas nas regiões de choque (a) B1 e (b) B2.

(a)

Transição $J'_{k'_a k'_c} \rightarrow J_{k_a k_c}$	Frequência MHz	A_{ul} 10^{-5} s^{-1}	E_u K	HPBW "	$\int T_{mb} dv$ mK km s $^{-1}$	FWHM km s $^{-1}$	V_{lsr} km s $^{-1}$
$4_{0,4} \rightarrow 3_{0,3}$	87925.237	0.88	10.55	27.9	828(7)	5.3(1)	0.42(2)
$5_{0,5} \rightarrow 4_{0,4}$	109905.749	1.75	15.82	22.3	994(3)	5.0(1)	0.47(2)
$6_{0,6} \rightarrow 5_{0,5}$	131885.734	3.08	22.15	18.6	1019(20)	4.5(1)	0.58(3)
$7_{0,7} \rightarrow 6_{0,6}$	153865.086	4.94	29.53	15.9	1173(20)	5.3(1)	0.49(6)
$10_{0,10} \rightarrow 9_{0,9}$	219798.274	14.7	58.02	11.2	716(8)	5.5(9)	0.89(4)
$12_{0,12} \rightarrow 11_{0,11}$	263748.625	25.6	82.28	9.32	297(30)	4.8(6)	0.62(2)
$13_{0,13} \rightarrow 12_{0,12}$	285721.951	32.6	95.99	8.61	281(20)	7.0(1)	0.45(5)
$14_{0,14} \rightarrow 13_{0,13}$	307693.905	40.9	110.76	7.99	257(20)	4.5(7)	0.52(0.47)
$15_{0,15} \rightarrow 14_{0,14}$	329664.367	50.4	126.58	7.46	219(30)	2.2(7)	0.61(0.16)

(b)

Transição $J'_{k'_a k'_c} \rightarrow J_{k_a k_c}$	Frequência MHz	A_{ul} 10^{-5} s^{-1}	E_u K	HPBW "	$\int T_{mb} dv$ mK km s $^{-1}$	FWHM km s $^{-1}$	V_{lsr} km s $^{-1}$
$4_{0,4} \rightarrow 3_{0,3}$	87925.237	0.88	10.55	27.9	1263(14)	3.3(1)	1.76(2)
$6_{0,6} \rightarrow 5_{0,5}$	131885.734	3.08	22.15	18.6	1650(28)	2.7(1)	1.39(7)
$10_{0,10} \rightarrow 9_{0,9}$	219798.274	14.7	58.02	11.2	650(22)	2.5(1)	1.88(4)
$12_{0,12} \rightarrow 11_{0,11}$	263748.625	25.6	82.28	9.32	314(30)	2.3(3)	1.70(1)

Os números entre parênteses representam a incerteza.

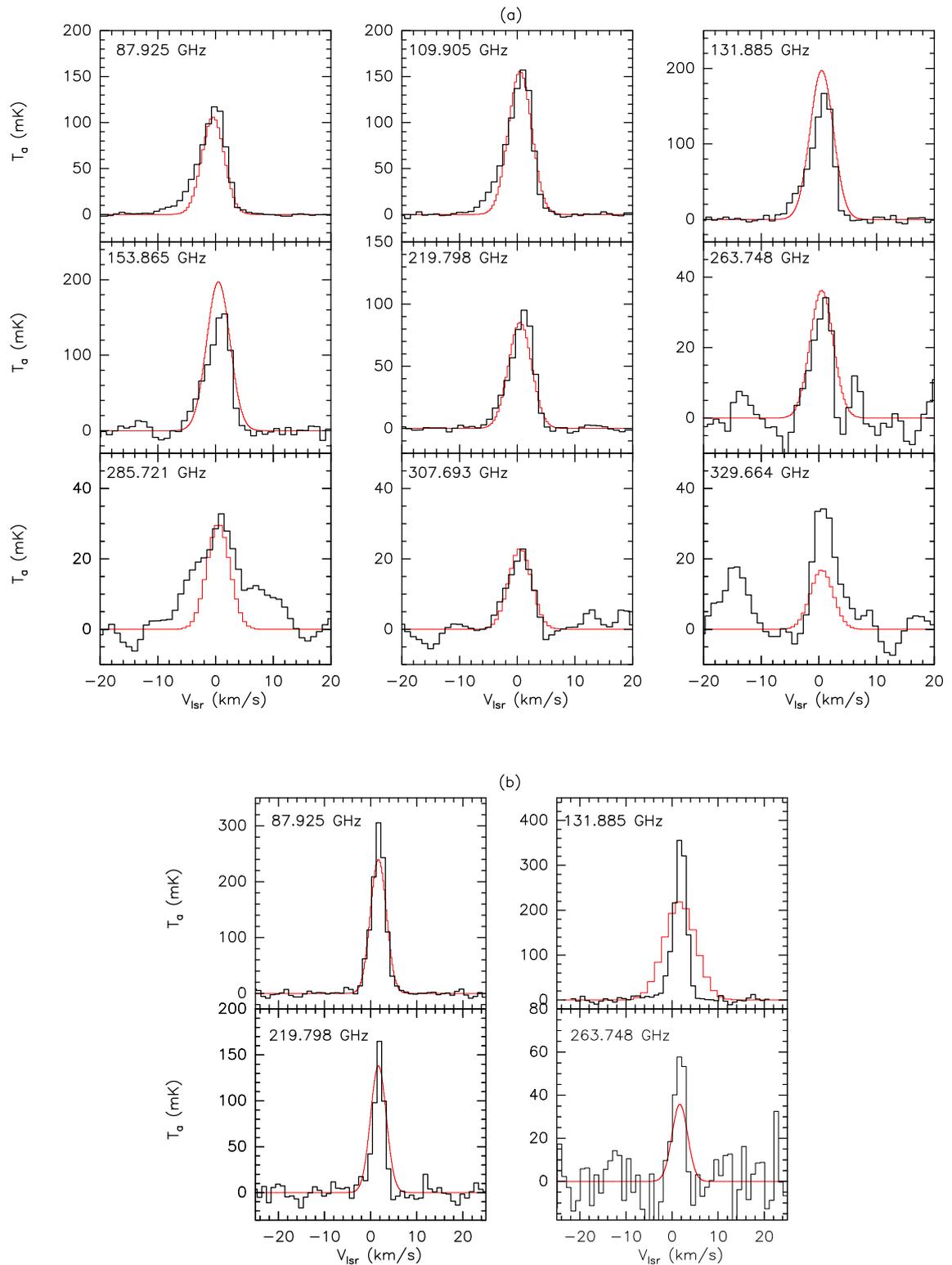


Figura 5.7: Linhas de emissão do HNC detectadas nas regiões de choque (a) B1 e (b) B2. Os histogramas preto e vermelho correspondem aos espectros observados e modelados, usando o código LTE-RADEX, respectivamente.

Na figura 5.8 apresentamos o resultado; por conseguinte, podemos concluir que as linhas de NH_2CHO e HNCO possuem o mesmo perfil de emissão, o qual, segundo Lefloch et al. (2012), é característico de emissões que provêm da cavidade presente na região B1.

Aplicando o método do DR ao conjunto de emissões do HNCO , encontramos um resultado similar ao obtido para as emissões da formamida. Para a região B1, encontramos duas distribuições de valores E_u vs $\ln N_u/g_u$, fato que indica que há duas componentes de excitação. Na figura 5.9(a) apresentamos os diagramas rotacionais. Para a componente de baixa excitação, que abarca o conjunto de transições desde $4_{0,4} \rightarrow 3_{0,3}$ (87.925 GHz) até $10_{0,10} \rightarrow 9_{0,9}$ (219.787 GHz), derivamos uma temperatura rotacional de 17 ± 2 K e densidade colunar de $3.3 \pm 0.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Para a componente de alta excitação, que abarca o conjunto de transições desde $12_{0,12} \rightarrow 11_{0,11}$ (263.748 GHz) até $15_{0,15} \rightarrow 14_{0,14}$ (329.624 GHz), derivamos uma temperatura rotacional de 43 ± 4 K e densidade colunar de $8.4 \pm 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Para a região de choque B2, na figura 5.9(b) se apresenta o diagrama rotacional do HNCO , que a partir do ajuste linear, derivamos uma temperatura rotacional e densidade colunar de 13 ± 3 K e $4.6 \pm 0.9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente.

As abundâncias do HNCO foram obtidas usando as densidades de H_2 de B1 e B2 relatadas em Bachiller e Pérez-Gutiérrez (1997) e Lefloch et al. (2012). Para as componentes de baixa e alta excitação de B1 se obteve $[\text{HNCO}] = 3.3 \pm 0.5 \times 10^{-8}$ e $[\text{HNCO}] = 8.4 \pm 1 \times 10^{-9}$, respectivamente. Para a região B2 obtivemos uma abundância de HNCO de $8.5 \pm 2 \times 10^{-8}$.

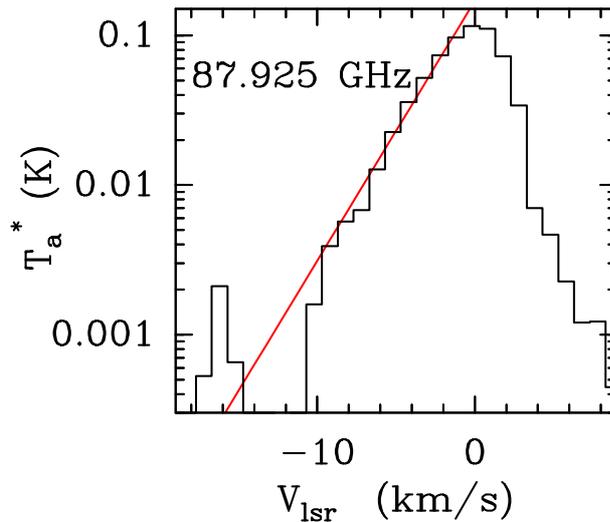


Figura 5.8: Ajuste do perfil da linha de emissão $4_{0,4} \rightarrow 3_{0,3}$ do HNCO através da função $\propto \exp(-|V_{lsr}/V_0|)$, onde $V_0 = 2.5 \text{ km s}^{-1}$. A linha vermelha representa o ajuste e o histograma a transição mencionada em 87.925 GHz.

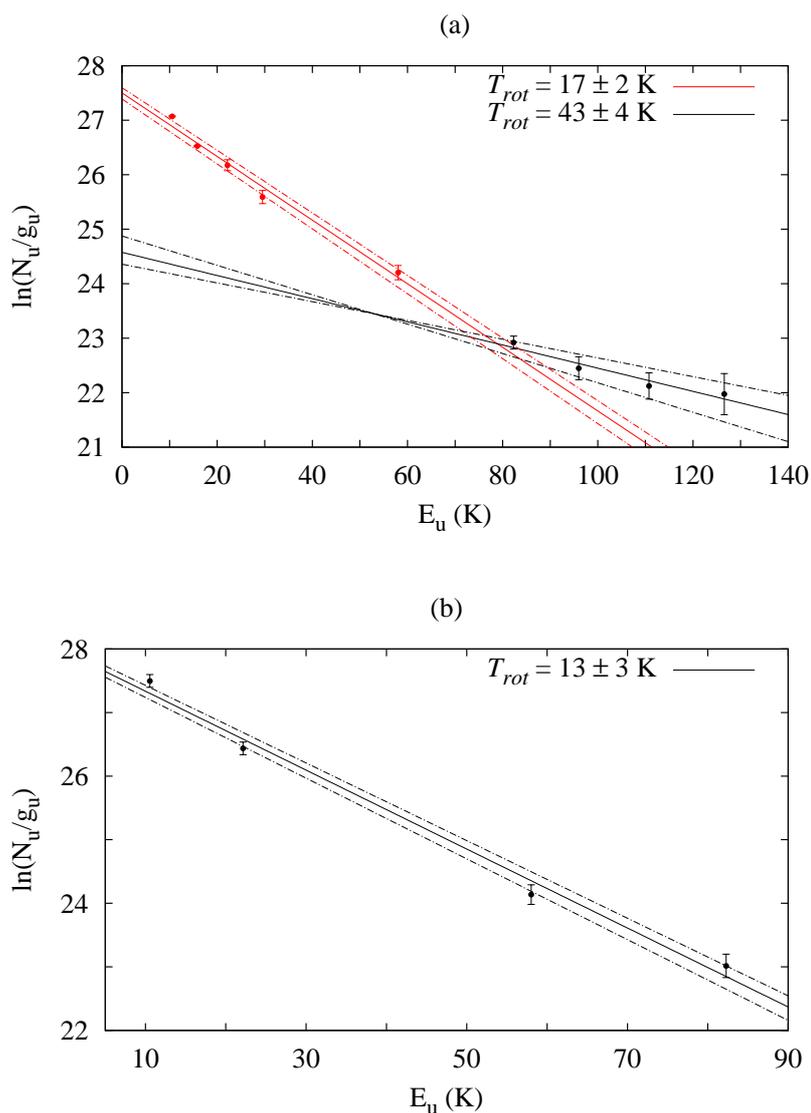


Figura 5.9: Diagrama rotacional do conjunto de emissões do HNC0 identificado nas regiões de choque (a) B1 e (b) B2.

Na tabela 5.4 listamos os valores de abundância de NH_2CHO , HNC0, H_2CO e CH_3OH obtidos para as regiões B1, incluindo as componentes de baixa e alta excitação, e B2. As abundâncias de H_2CO e CH_3OH , listadas na tabela 5.4, foram tomadas de Lefloch e Bachiller (em preparação).

5.2.2 Correlação $[\text{NH}_2\text{CHO}]$ vs $[\text{HNC0}]$

A abundância detectada de formamida não pode ser explicada a partir do mecanismo convencionalmente estudado, reação (a) da tabela 5.2.

Baseados na semelhança entre as moléculas NH_2CHO e HNC0, cujas estruturas são exibidas na figura 5.10 (ver também apêndice B), realizamos um estudo da correlação em abundância entre NH_2CHO vs H_2CO e NH_2CHO vs HNC0. Para isso, procuramos

Tabela 5.4: Abundâncias das moléculas NH_2CHO , HNCO , H_2CO e CH_3OH nas componentes de alta e baixa excitação de B1 e na região de choque B2. As abundâncias de CH_3OH e H_2CO foram tomadas de Lefloch & Bachiller (em preparação).

Região	$[\text{NH}_2\text{CHO}]$ 10^{-8}	$[\text{HNCO}]$ 10^{-8}	$[\text{H}_2\text{CO}]$ 10^{-7}	$[\text{CH}_3\text{OH}]$ 10^{-6}
B1	0.35 ± 0.06	3.3 ± 0.5
B1	0.17 ± 0.04	0.84 ± 0.1
B2	1.1 ± 0.2	8.5 ± 2	4.0 ± 2	2.5 ± 6

fontes onde foram detectadas as moléculas mencionadas, como, por exemplo, Sgr B2(N), Orion CR, G75.78, N7538 IRS1, N6334 IRS1, G24.78, W3(H_2O), W33A (Jackson, Armstrong e Barret 1984; Sutton et al. 1995; Bisschop et al. 2007; Martín et al. 2008; e Halfen et al. 2011).

O resultado é apresentado na figura 5.11, onde podemos ver as distribuições de $[\text{NH}_2\text{CHO}]$ vs $[\text{H}_2\text{CO}]$ e $[\text{NH}_2\text{CHO}]$ vs $[\text{HNCO}]$ ajustadas segundo as leis exponenciais $[\text{H}_2\text{CO}] \simeq 7.8 \times [\text{NH}_2\text{CHO}]^{1.26}$ e $[\text{HNCO}] \simeq 2.84 \times [\text{NH}_2\text{CHO}]^{0.97}$, respectivamente. A partir dos ajustes encontramos que há uma correlação mais estreita entre NH_2CHO e HNCO do que NH_2CHO e H_2CO , pois obtivemos índices de correlação de Pearson de 0.93 e 0.70, respectivamente. Embora faltem mais dados e estudos para enriquecer a análise, o resultado obtido é um indício de que o HNCO e a formamida teriam um vínculo químico espacial e temporal, de modo que o HNCO pode ser um potencial precursor de NH_2CHO .

5.2.3 O isômero HCNO

A molécula HCNO , isômero do HNCO (ver figura 5.10), não é uma espécie abundante no MI. São poucos os trabalhos sobre a detecção ou química do HCNO . Marcelino et al. (2009) informam a sua detecção em nuvens escuras.

Neste trabalho anunciamos a detecção do HCNO na região de choque B1. Foram detectadas duas linhas de emissão, cujas transições são $J = 4 - 3$ (91.751 GHz) e $J = 5 - 4$

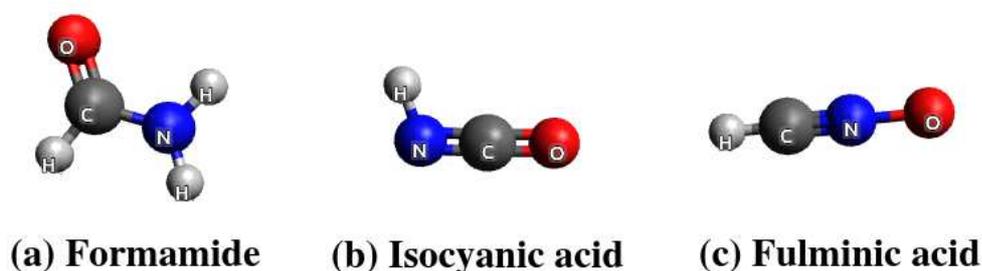


Figura 5.10: Estrutura das moléculas detectadas nas regiões de choque B1 e B2. As estruturas foram obtidas por meio do modelo MMFF94 (Merck Molecular Force Field), que leva em consideração a força das ligações químicas. As esferas cinza, cinza claro, azul e vermelho correspondem aos átomos C, H, N e O, respectivamente.

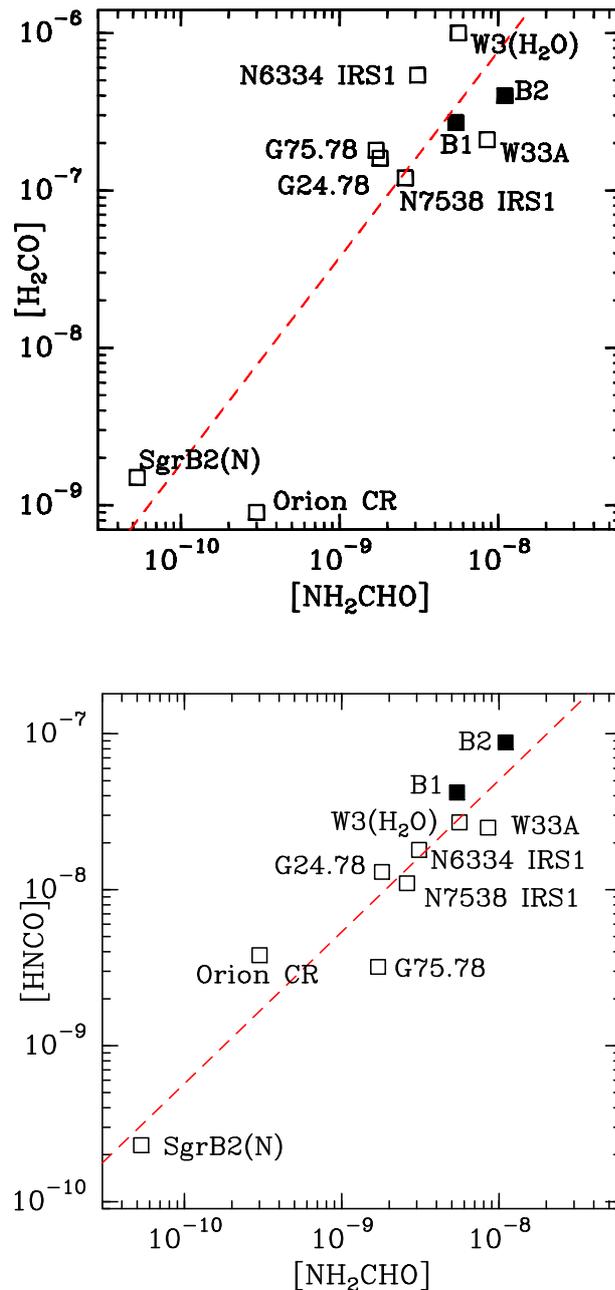


Figura 5.11: Correlação entre as abundâncias das moléculas (imagem superior) $[\text{NH}_2\text{CHO}]$ vs. $[\text{H}_2\text{CO}]$ e (imagem inferior) $[\text{NH}_2\text{CHO}]$ vs $[\text{HNCO}]$. Os quadrados cheios indicam os valores obtidos neste trabalho, os outros valores foram tomados de Jackson, Armstrong e Barret (1984); Sutton et al. (1995); Bisschop et al. (2007); Martín et al. (2008); e Halfen, Ilyushin e Ziurys (2011).

(114.688 GHz). Na tabela 5.5, apresentamos os parâmetros espectroscópicos e de ajuste das transições mencionadas. Na figura 5.12 exibimos as linhas de emissão do HCNO em B1. Usando o método do DR foi determinada uma temperatura rotacional e densidade colunar de 10 ± 3 K e $6.6 \pm 0.9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente. Sob a hipótese de que as emissões do HCNO provém da cavidade presente na região B1, como foi determinado para a formamida e HNCO, determinamos a sua abundância e encontramos que

Tabela 5.5: Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão do isômero HCNO identificadas na região de choque B1.

Transição	Frequência	A_{ul}	E_u	HPBW	$\int T_{mb} dv$	FWHM	V_{lsr}
$J'_{k'_a k'_c} \rightarrow J_{k_a k_c}$	MHz	10^{-5} s^{-1}	K	"	mK km s $^{-1}$	km s $^{-1}$	km s $^{-1}$
4 \rightarrow 3	91751.320	3.8	11.0	26.8	44(5)	3.9(5)	1.5(2)
5 \rightarrow 4	114688.382	7.67	16.5	21.4	22(8)	2.1(6)	1.1(4)

Os números entre parênteses representam a incerteza.

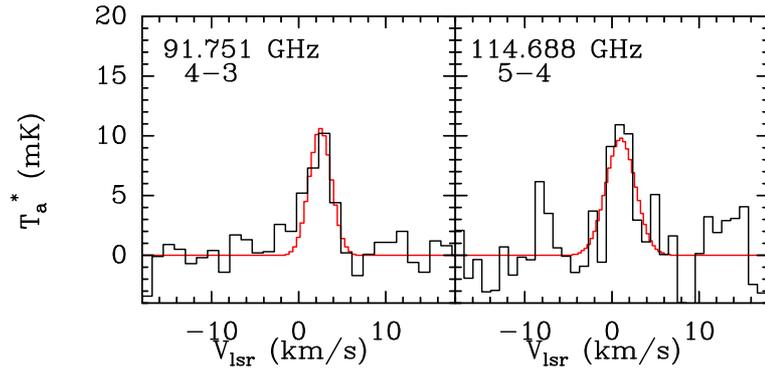


Figura 5.12: Linhas de emissão do isômero HCNO detectadas na região de choque B1. Os histogramas preto e vermelho correspondem aos espectros observados e modelados, usando o código LTE-RADEX, respectivamente.

$$R = [\text{HNCO}]/[\text{HCNO}] \approx 60.$$

5.3 Outros voláteis em sistemas protoestelares

Nesta seção apresentaremos os resultados sobre a detecção de cianoacetileno (HC_3N) e cianobutadi-ino (HC_5N) nas regiões de choque B1 e B2 e na direção do sistema protoestelar Cepheus E. Essas moléculas são de grande interesse astroquímico, pois, como mencionamos na seção 3.1.6, poderiam ser precursores de pequenos PANHs. Na figura 5.13 exibimos as estruturas das moléculas HC_3N e HC_5N (ver também apêndice B).

Aplicando a mesma metodologia usada na análise da formamida e do HNC, a seguir apresentaremos as condições de excitação derivadas das linhas de emissão de HC_3N e HC_5N .

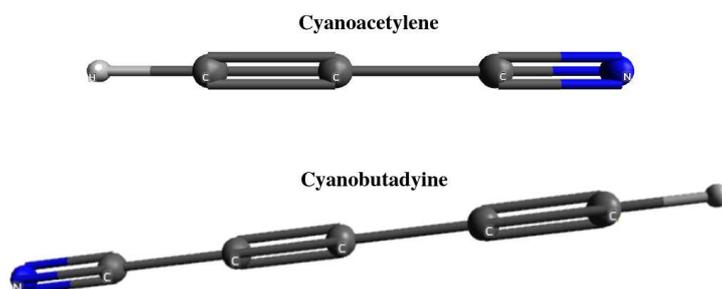


Figura 5.13: Estrutura molecular do cianoacetileno e cianobutadi-ino. A geometria das moléculas foi obtida usando o modelo MMFF94 (Merck Molecular Force Field), que leva em consideração a força das ligações químicas. As esferas cinza, cinza claro e azul correspondem aos átomos C, H e N, respectivamente.

5.3.1 Detecção de HC_3N

HC_3N na região B1

Foram identificadas dezenove linhas de emissão do HC_3N em B1, a relação S/R das emissões foi superior a 3σ . As transições detectadas não apresentaram contaminação por emissões de outras moléculas. Na tabela 5.6 listamos as propriedades espectroscópicas e de ajuste das transições. Na figura 5.14 mostramos as linhas de emissão identificadas.

A partir do DR das emissões, identificamos duas componentes (ver figura 5.15). A componente de baixa excitação exibiu uma temperatura rotacional de 21 ± 1 K e uma densidade colunar de $4.9 \pm 0.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Da componente de alta excitação derivamos uma temperatura rotacional e densidade colunar de 40 ± 1 K e $1.4 \pm 0.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente. Levando em consideração a densidade de H_2 em B1, a abundância das componentes de baixa e alta excitação são $4.9 \pm 0.4 \times 10^{-8}$ e $1.4 \pm 0.2 \times 10^{-8}$, respectivamente.

Tabela 5.6: Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão do HC₃N identificadas na região de choque B1.

Transição $J'_{k'_a k'_c} \rightarrow J_{k_a k_c}$	Frequência MHz	E_u K	A_{ul} 10^{-3} s^{-1}	HPBW "	$\int T_{mb} dv$ mK km s ⁻¹	FWHM km s ⁻¹	V_{lsr} km s ⁻¹
9 → 8	81881.468	19.7	0.042147	30.0	2136(7)	6.4(2)	-1.76(7)
10 → 9	90979.023	24.0	0.058125	27.0	2216(8)	6.3(2)	-1.39(7)
11 → 10	100076.392	28.8	0.077692	24.6	2300(200)	6.4(2)	-1.31(8)
12 → 11	109173.634	34.1	0.10123	22.5	2430(100)	6.1(2)	-0.99(6)
15 → 14	136464.411	52.4	0.19934	18.1	1550(100)	5.79(9)	-0.71(4)
16 → 15	145560.960	59.4	0.24236	16.9	1298(9)	5.9(1)	-0.81(4)
17 → 16	154657.284	66.9	0.29125	15.9	1180(200)	5.9(2)	-1.08(5)
18 → 17	163753.389	74.7	0.34626	15.1	1030(100)	5.7(2)	-0.81(4)
19 → 18	172849.300	83.0	0.40777	14.2	1020(9)	5.8(6)	-0.9(2)
23 → 22	209230.234	120.6	0.72647	11.7	388(60)	6(1)	-0.8(5)
24 → 23	218324.723	131.1	0.82613	11.3	409(10)	5.4(1)	-0.57(6)
25 → 24	227418.905	142.0	0.9345	10.8	282(8)	6.1(2)	-1.13(9)
26 → 25	236512.789	153.4	1.052	10.4	407(22)	5.4(3)	-0.6(1)
27 → 26	245606.320	165.2	1.1789	10.0	229(20)	6.2(5)	-1.1(2)
28 → 27	254699.500	177.4	1.3156	9.65	267(50)	4.9(9)	-0.8(5)
29 → 28	263792.308	190.1	1.4624	9.32	160(70)	13(2)	-1.7(6)
30 → 29	272884.746	203.2	1.6198	9.01	70(20)	5(1)	-0.4(1)
31 → 30	281976.788	216.7	1.7884	8.72	90(20)	6(2)	-1.1(8)
32 → 31	291068.427	230.7	1.9677	8.45	40(20)	3.4(8)	-0.9(4)

Os números entre parênteses representam a incerteza.

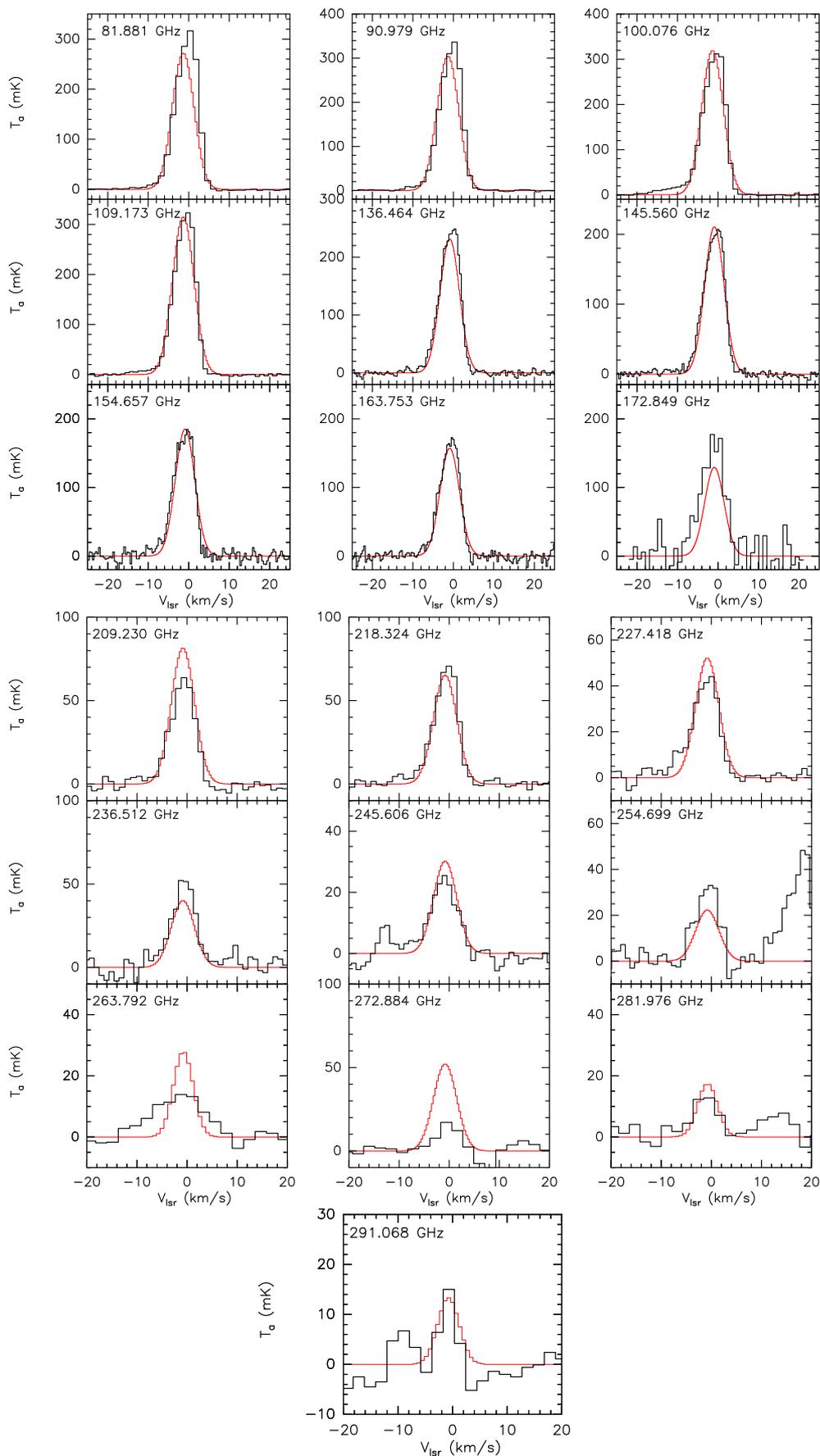


Figura 5.14: Linhas de emissão do HC_3N detectadas na região de choque B1. Os histogramas preto e vermelho correspondem aos espectros observados e modelados, usando o código LTE-RADEX, respectivamente.

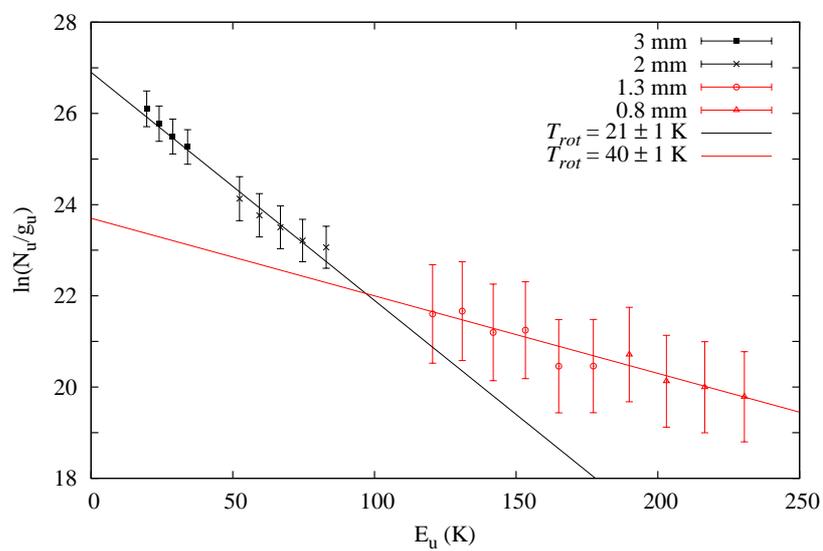


Figura 5.15: Diagrama rotacional do conjunto de emissões do HC₃N para a região de choque B1. Os símbolos dos valores indicam a banda espectral em que foram detectadas as emissões.

HC₃N na região B2

Foram detectadas quatro linhas de emissão, nas quais não foram identificadas linhas contaminantes. Todas as emissões apresentaram relação S/R acima de 3σ . Na tabela 5.7 resumimos os parâmetros espectrais das transições. Na figura 5.16 exibimos as linhas de emissão.

Usando o método do DR, derivamos a temperatura rotacional e a densidade colunar do HC₃N (figura 5.17), cujos valores foram 14 ± 1 K e $5.4 \pm 0.3 \times 10^{12}$ cm⁻², respectivamente. Levando em consideração a densidade de H₂ em B2, a abundância de HC₃N nessa região é de $1.0 \pm 0.5 \times 10^{-9}$.

Tabela 5.7: Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão do HC₃N identificadas na região de choque B2.

Transição $J'_{k'_a k'_c} \rightarrow J_{k_a k_c}$	Frequência MHz	E_u K	A_{ul} 10^{-3} s ⁻¹	HPBW "	$\int T_{mb} dv$ mK km s ⁻¹	FWHM km s ⁻¹	V_{lsr} km s ⁻¹
9 → 8	81881.468	19.7	0.042147	30.0	2101(560)	3.6(1)	1.29(5)
10 → 9	90979.023	24.0	0.058125	27.0	2182(10)	3.84(2)	1.37(1)
11 → 10	100076.392	28.8	0.077692	24.6	1945(10)	3.74(2)	1.31(1)
15 → 14	136464.411	52.4	0.19934	18.1	1077(20)	4.5(1)	1.1(9)

Os números entre parênteses representam a incerteza.

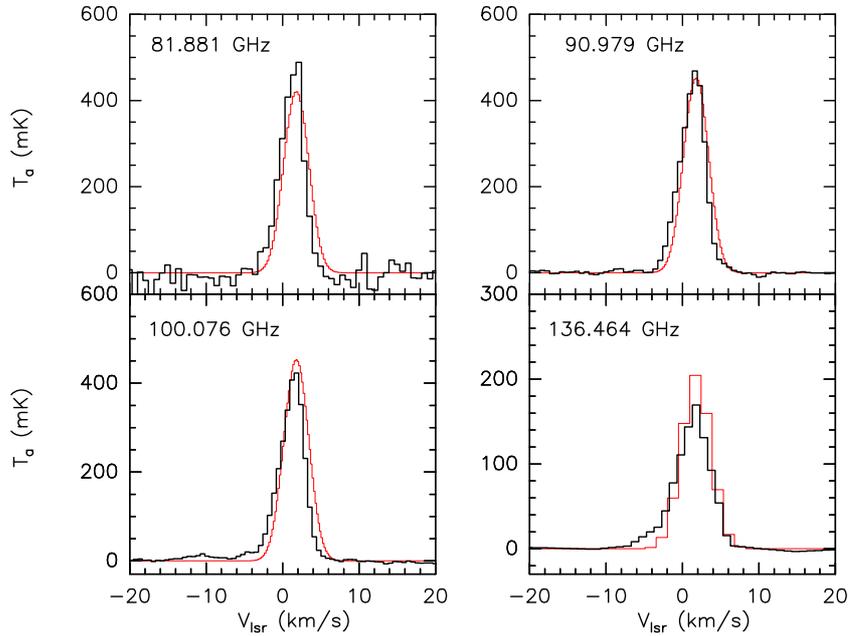


Figura 5.16: Linhas de emissão do HC₃N detectadas na região de choque B2. Os histogramas preto e vermelho correspondem aos espectros observados e modelados, usando o código LTE-RADEX, respectivamente.

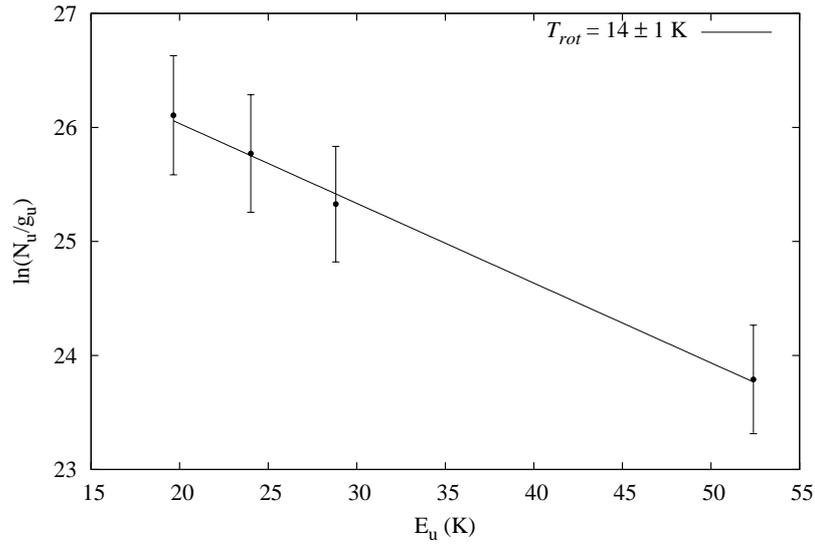


Figura 5.17: Diagrama rotacional do conjunto de emissões do HC_3N para a região de choque B2.

HC_3N em Cepheus E

Foram identificadas oito linhas de emissão na direção da protoestrela Cepheus E. Na tabela 5.8 mostramos os parâmetros espectrais das transições. Na figura 5.18 exibimos as linhas analisadas junto com o modelo baseado no código LTE-RADEX.

O DR do conjunto de emissões apresenta duas componentes de excitação, ver figura 5.19. A partir da componente de baixa excitação, determinamos uma temperatura rotacional de 16 ± 1 K e uma densidade colunar de $1.8 \pm 0.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. A partir da componente de alta excitação foi derivada uma temperatura rotacional e densidade colunar de 61 ± 3 K e $1.1 \pm 0.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente. Considerando uma densidade colunar de H_2 de $2.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ (Lefloch et al. 2011), a abundância das componentes de baixa e alta excitação são $7.9 \pm 0.4 \times 10^{-9}$ e $4.4 \pm 1 \times 10^{-9}$, respectivamente.

Tabela 5.8: Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão do HC_3N identificadas na direção do sistema protoestelar Cepheus E.

Transição $J'_{k'_a k'_c} \rightarrow J_{k_a k_c}$	Frequência MHz	E_u K	A_{ul} 10^{-3} s^{-1}	HPBW "	$\int T_{mb} dv$ mK km s $^{-1}$	FWHM km s $^{-1}$	V_{lsr} km s $^{-1}$
9 \rightarrow 8	81881.468	19.7	0.042147	30.0	697(10)	1.37(3)	-10.96(8)
10 \rightarrow 9	90979.023	24.0	0.058125	27.0	781(13)	1.87(4)	-10.98(1)
11 \rightarrow 10	100076.392	28.8	0.077692	24.6	744(12)	1.82(4)	-11.06(1)
12 \rightarrow 11	109173.634	34.1	0.10123	22.5	767(14)	1.97(5)	-11.12(2)
23 \rightarrow 22	209230.234	120.6	0.72647	11.7	432(92)	6(1)	-10.6(5)
26 \rightarrow 25	236512.789	153.4	1.052	10.4	494(140)	13(5)	-10(1)
27 \rightarrow 26	245606.320	165.2	1.1789	10.0	235(67)	6(1)	-9.9(9)
28 \rightarrow 27	254699.500	177.4	1.3156	9.65	329(52)	6(1)	-9.5(5)

Os números entre parênteses representam a incerteza.

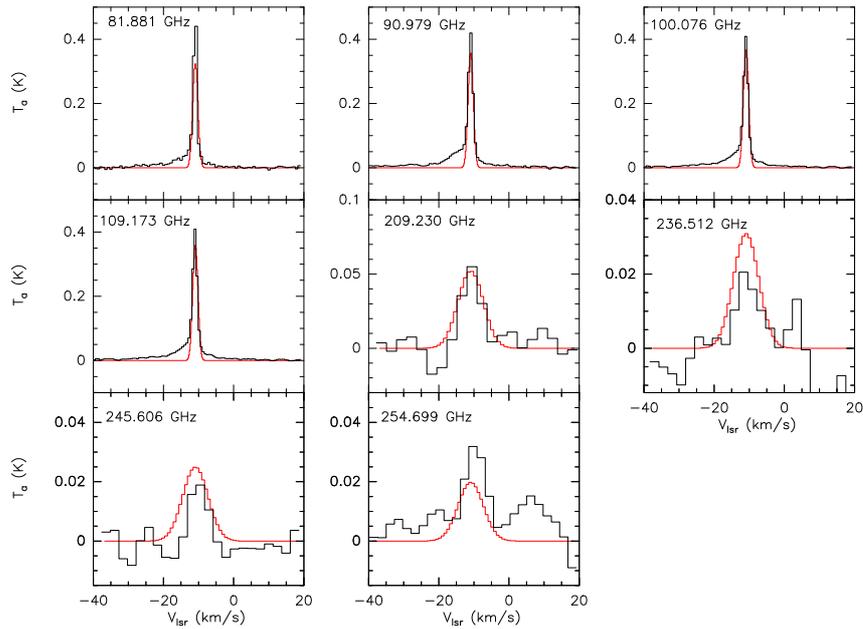


Figura 5.18: Linhas de emissão do HC_3N detectadas na direção do objeto sistema protoestelar Cepheus E. Os histogramas preto e vermelho correspondem aos espectros observados e modelados em condições de LTE, respectivamente.

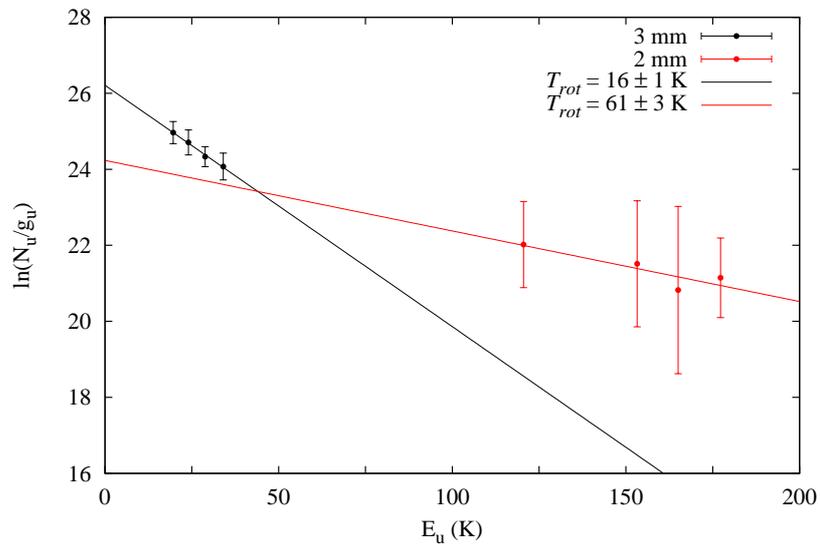


Figura 5.19: Diagrama rotacional do conjunto de emissões do HC_3N para o sistema protoestelar Cepheus E. Os símbolos dos valores indicam a banda espectral em que foram detectadas as emissões.

5.3.2 Detecção de HC₅N

HC₅N na região B1

Foram identificadas nove transições do cianobutadi-ino; embora duas delas, 35→34 (93.188 GHz) e 39→38 (103.836 GHz), possuam relação S/R apenas no limite dos 3 σ . Na tabela 5.9, apresentamos os parâmetros espectroscópicos e de ajuste das transições. Na figura 5.20, mostramos as linhas de emissão junto com o modelo espectral baseado no código LTE-RADEX.

Através do método do DR foram obtidas as condições de excitação da molécula. Na figura 5.21 apresentamos o resultado. A partir do ajuste linear se obteve uma temperatura rotacional e densidade colunar de 37 ± 2 K e $4.1 \pm 0.9 \times 10^{12}$ cm⁻², respectivamente. Levando em consideração a densidade colunar de H₂ na região B1, derivamos uma abundância de $[\text{HC}_5\text{N}] = 4.1 \pm 0.9 \times 10^{-9}$.

Tabela 5.9: Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão do HC₅N identificadas na região de choque B1.

Transição $J'_{k'_a k'_c} \rightarrow J_{k_a k_c}$	Frequência MHz	E_u K	A_{ul} 10^{-4} s ⁻¹	HPBW "	$\int T_{mb} dv$ mK km s ⁻¹	FWHM km s ⁻¹	V_{lsr} km s ⁻¹
30 → 29	79876.710	59.5	0.54699	30.8	44(2)	1.0(3)	-1.5(4)
32 → 31	85201.340	67.5	0.66449	28.9	29(6)	4.6(8)	-1.5(4)
33 → 32	87863.630	71.7	0.72912	27.9	39(10)	6(1)	-1.8(7)
34 → 33	90525.890	76.1	0.79779	27.2	29(5)	6(2)	-1.1(5)
35 → 34	93188.123	80.6	0.87065	26.4	33(2)	6(2)	-0.2(1)
39 → 38	103836.817	99.8	1.2063	23.7	25(7)	5(1)	-2.8(9)
40 → 39	106498.910	104.9	1.3016	23.1	31(5)	2.6(5)	0.1(1)
42 → 41	111823.025	115.5	1.5077	21.9	37(1)	4(1)	0.1(1)
43 → 42	114485.033	121.0	1.6184	21.5	29(1)	3.1(9)	-0.8(5)

Os números entre parênteses representam a incerteza.

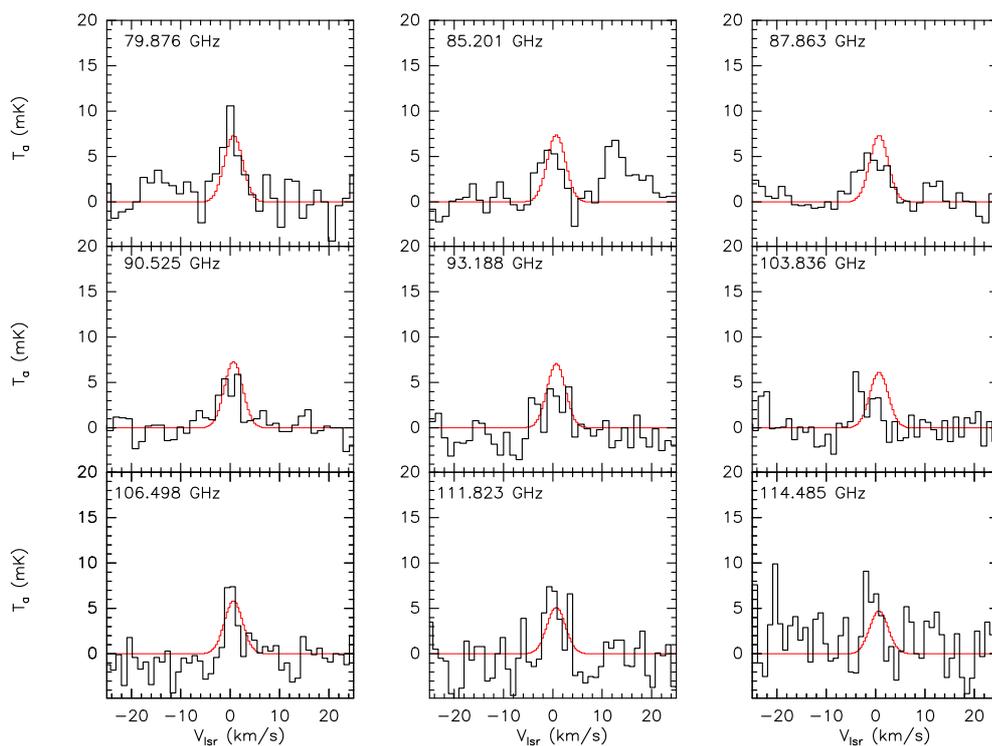


Figura 5.20: Linhas de emissão do HC_5N detectadas na direção da região de choque B1. Os histogramas preto e vermelho correspondem aos espectros observados e modelados, usando o código LTE-RADEX, respectivamente.

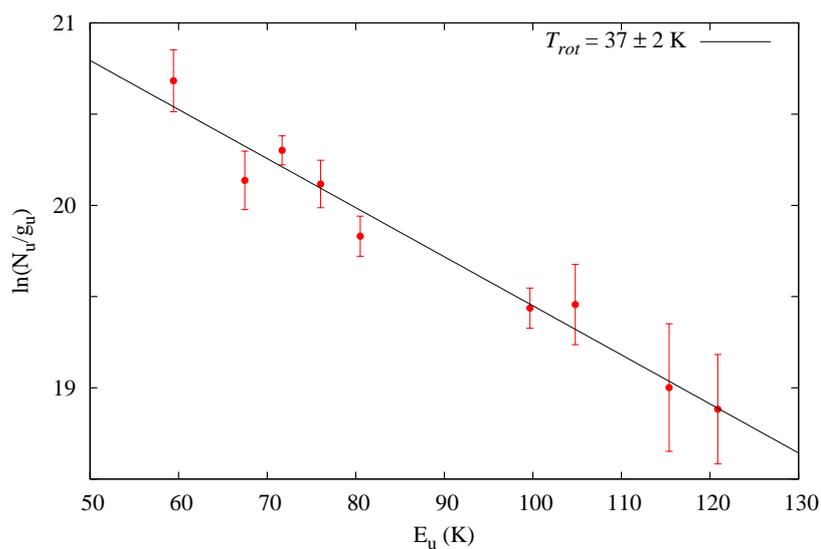


Figura 5.21: Diagrama rotacional do conjunto de emissões do HC_5N para a região de choque B1.

HC₅N na região B2

A procura de HC₅N em B2 não foi positiva. Ao longo do espectro, procuramos as frequências das emissões detectadas nas fontes B1 e Cepheus E; porém, só identificamos três transições cujas relações S/R são inferiores ao limite 3σ . Na tabela 5.10 apresentamos os parâmetros espectroscópicos das transições e, na figura 5.22, exibimos as linhas de emissão. Contudo, derivamos as condições de excitação através do método do DR, na figura 5.23 exibimos o resultado. A partir do ajuste, derivamos uma temperatura rotacional e densidade colunar de 24 ± 1 K e $9.1 \pm 0.1 \times 10^{12}$ cm⁻², respectivamente. Baseados na densidade colunar de H₂ em B2, concluímos que a abundância de HC₅N deve ser $\leq 1.61 \pm 0.02 \times 10^{-8}$.

Tabela 5.10: Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão do HC₅N identificadas na região de choque B2.

Transição $J'_{k'_a k'_c} \rightarrow J_{k_a k_c}$	Frequência MHz	E_u K	A_{ul} 10^{-4} s ⁻¹	HPBW "	$\int T_{mb} dv$ mK km s ⁻¹	FWHM km s ⁻¹	V_{lsr} km s ⁻¹
33 → 32	87863.630	71.7	0.72912	27.9	56(10)	4.4(1)	0.1(1)
36 → 35	95850.335	85.2	0.94772	25.7	15(10)	1(1)	2(1)
39 → 38	103836.817	99.8	1.2063	23.7	27(10)	1.7(6)	1.9(3)

Os números entre parênteses representam a incerteza.

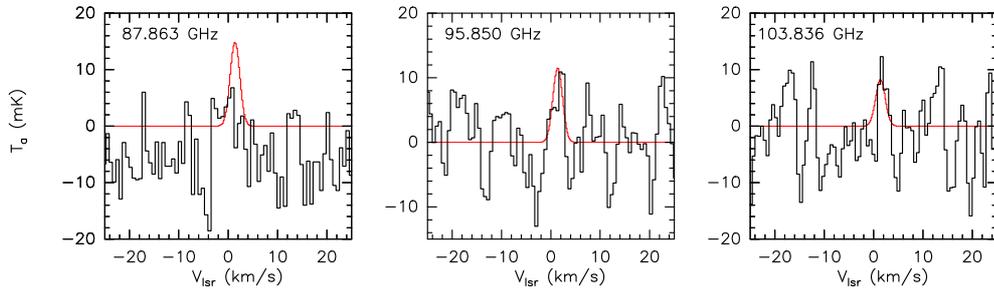


Figura 5.22: Linhas de emissão do HC₅N detectadas na região de choque B2. Os histogramas preto e vermelho correspondem aos espectros observados e modelados, usando o código LTE-RADEX, respectivamente.

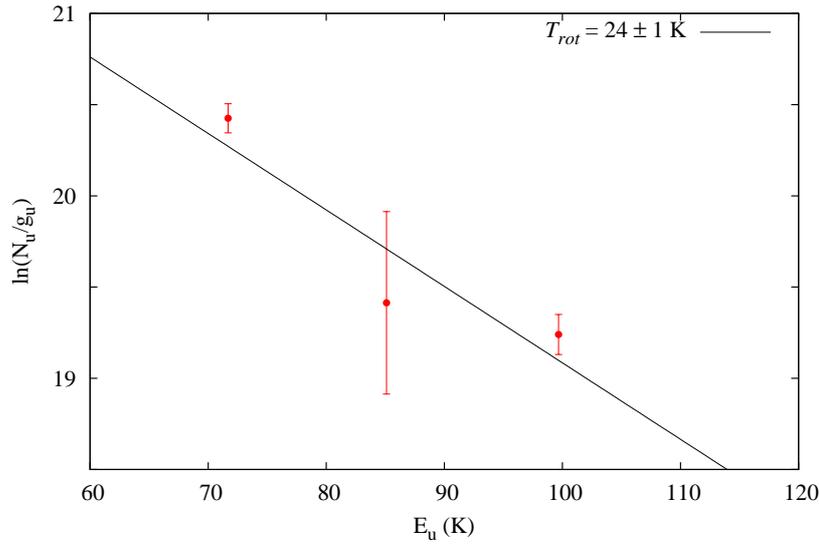


Figura 5.23: Diagrama rotacional do conjunto de emissões do HC_5N para a região de choque B2.

HC_5N em Cepheus E

A procura de emissões de HC_5N em Cepheus E rendeu um resultado positivo. Foram detectadas doze transições, cujos parâmetros espectroscópicos e de ajuste foram exibidos na tabela 5.11. Na figura 5.24 mostramos as linhas de emissão.

Tabela 5.11: Parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas de emissão do HC_5N identificadas na direção do objeto protoestelar Cepheus E.

Transição $J'_{k'_a k'_c} \rightarrow J_{k_a k_c}$	Frequência MHz	E_u K	A_{ul} 10^{-4} s^{-1}	HPBW "	$\int T_{mb} dv$ mK km s $^{-1}$	FWHM km s $^{-1}$	V_{lsr} km s $^{-1}$
31 \rightarrow 30	82539.039	63.4	0.60387	29.8	29(4)	1.6(2)	-11.1(1)
32 \rightarrow 31	85201.340	67.5	0.66449	28.9	47(7)	2.6(5)	-11.1(1)
33 \rightarrow 32	87863.630	71.7	0.72912	27.9	26(2)	1.5(1)	-10.9(1)
34 \rightarrow 33	90525.890	76.1	0.79779	27.2	29(4)	1.8(2)	-11.1(1)
35 \rightarrow 34	93188.123	80.6	0.87065	26.4	28(3)	1.7(2)	-11.1(1)
36 \rightarrow 35	95850.335	85.2	0.94772	25.7	22(6)	2.3(6)	-11.2(3)
37 \rightarrow 36	98512.524	89.9	1.0292	24.9	24(4)	2.5(4)	-10.8(2)
38 \rightarrow 37	101174.677	94.8	1.1155	24.3	18(6)	2.1(8)	-10.9(4)
39 \rightarrow 38	103836.817	99.8	1.2063	23.7	29(4)	2.8(5)	-10.9(2)
40 \rightarrow 39	106498.910	104.9	1.3016	23.1	21(5)	2.5(7)	-10.7(3)
41 \rightarrow 40	109160.973	110.1	1.4022	22.5	22(4)	1.9(4)	-11.1(1)
42 \rightarrow 41	111823.025	115.5	1.5077	21.9	19(7)	2.1(8)	-12.3(4)

Os números entre parênteses representam a incerteza.

A partir do DR do conjunto de emissões, identificamos uma componente de excitação. Na figura 5.25 apresentamos o resultado. A temperatura rotacional e a densidade colunar obtida foram de $29 \pm 3 \text{ K}$ e $3.3 \pm 0.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente. Considerando que

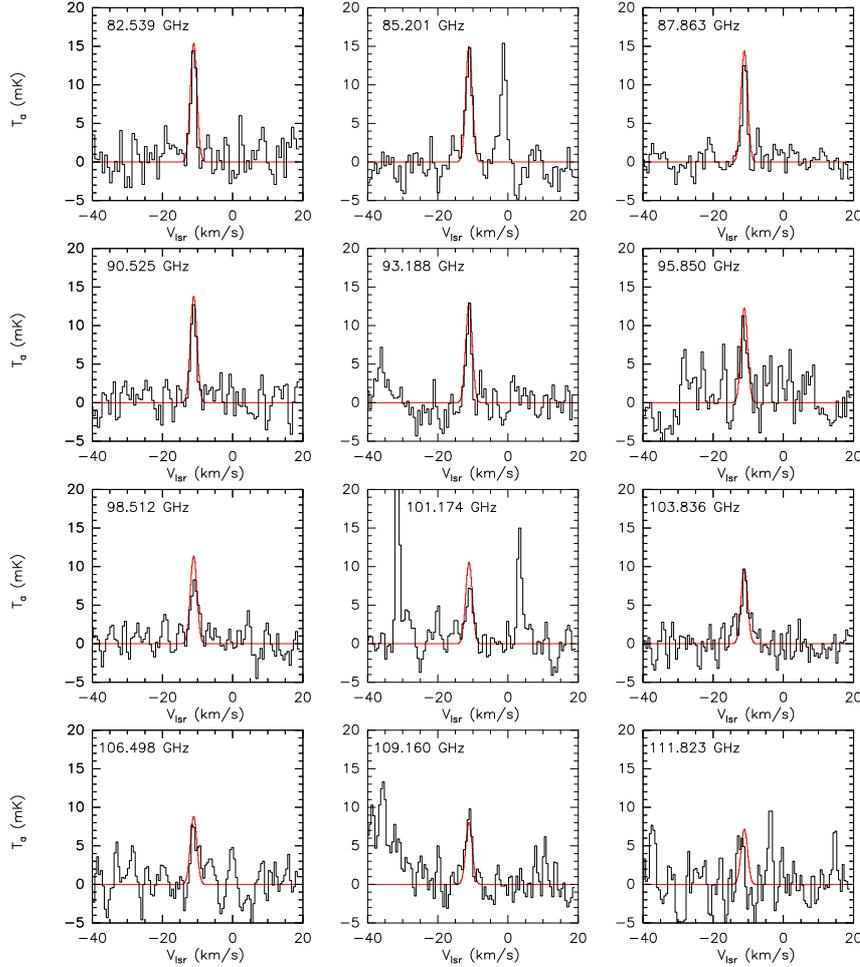


Figura 5.24: Linhas de emissão do HC_5N detectadas na direção do objeto protoestelar Cepheus E. Os histogramas preto e vermelho correspondem aos espectros observados e modelados, usando o código LTE-RADEX, respectivamente.

$N(\text{H}_2) = 2.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ (Lefloch et al. 2011), derivamos um valor de abundância de $[\text{HC}_5\text{N}] = 1.3 \pm 0.2 \times 10^{-9}$.

5.3.3 HC_3N e HC_5N em outras fontes

Com o objetivo de comparar as densidades colunares de HC_3N e HC_5N obtidas neste trabalho, procuramos na literatura esses valores em outras fontes. Particularmente, comparamos nossos resultados com os quotados em Suzuki et al. (1992), que detectaram as transições HC_3N ($J = 5 - 4$) e HC_5N ($J = 9 - 8; 17 - 16$) em 49 núcleos de nuvens escuras.

Na tabela 5.12 resumimos a análise, onde foram relatadas as densidades colunares das moléculas mencionadas e a relação $x = N(\text{HC}_3\text{N})/N(\text{HC}_5\text{N})$. Da análise podemos extrair duas conclusões. Por um lado, vemos que as densidades de HC_3N e HC_5N na região B2 são maiores do que na região B1; esse resultado, junto com os obtidos para NH_2CHO e HNCO , refletem um gradiente químico ao longo do jato (Bachiller et al. 1997). Por outro lado, vemos que a tendência $N(\text{HC}_3\text{N}) > N(\text{HC}_5\text{N})$ se mantém nos nossos resultados.

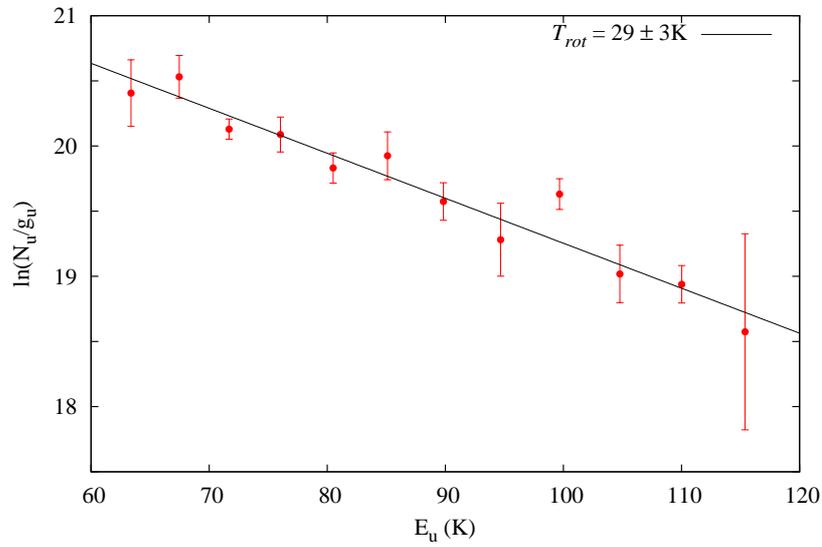


Figura 5.25: Diagrama rotacional do conjunto de emissões do HC_5N identificado na direção da protoestrela Cepheus E.

Tabela 5.12: Densidade colunares de HC_3N e HC_5N em outras fontes. Na terceira coluna listamos a relação $x = N(\text{HC}_3\text{N})/N(\text{HC}_5\text{N})$.

Fonte	HC_3N (cm^{-2})	HC_5N (cm^{-2})	x
B1	$(3.1 \times 10^{13})^\dagger$	4.1×10^{12}	7.6
B2	$(5.4 \times 10^{13})^\dagger$	$\leq 9.1 \times 10^{12}$	5.9
Cepheus E	1.4×10^{13}	3.3×10^{12}	4.2
Literatura [‡]			
L1489	1.28×10^{13}	5.8×10^{12}	2.2
L1498	1.58×10^{13}	4.3×10^{12}	3.7
TMC-2	3.3×10^{13}	6.7×10^{12}	4.9
L1517B	9.3×10^{12}	4.3×10^{12}	2.2
L1521B	4.1×10^{13}	1.17×10^{13}	3.5
TMC-1	1.71×10^{14}	5.6×10^{13}	3.1
L778	4.3×10^{12}	6.1×10^{12}	0.7
L1172a	1.35×10^{13}	6.5×10^{12}	2.1

[†]Valor médio das duas componentes de excitação

[‡]Valores tomados de Suzuki et al. (1992)

Capítulo 6

Conclusões e considerações finais

6.1 Astroquímica experimental

6.1.1 Fotodessorção do gelo de pirimidina

Nós temos estudado os mecanismos de fotodissociação, fotoionização e fotodessorção de gelos de pirimidina, condensados a 130 K, estimulados por raios X moles. A energia dos raios X foi selecionada em função da ressonância de excitação N 1s, cujos valores vão desde ~ 390 até 430 eV. Os fragmentos produzidos pela interação dos fótons com a matriz congelada foram detectados através da técnica espectrometria de massas por tempo de voo. Os experimentos foram realizados, durante o período de feixe *single-bunch*, na estação experimental SGM do LNLS, em outubro de 2010. A seguir apresentaremos as conclusões do trabalho:

1. Ao longo da varredura em energia dos fótons de raios X foram identificados aproximadamente 20 fragmentos iônicos produzidos durante a interação dos fótons com a matriz congelada de pirimidina. Na tabela 3.1 foram listados os rendimentos (PIY %) das rotas de dissociação. Foi determinado que o íon com maior PIY foi o HC_3NH^+ , cuja massa-carga é de $52 m/q$. Aproximadamente 50 % das rotas de dissociação correspondem aos íons HC_3NH^+ (21.7 %), C_4H^+ (12.1 %), H^+ (9 %) e NH_2^+ (8.4 %). A porcentagem restante corresponde as contribuições de 16 íons moleculares, por exemplo, C^+ , C_2^+ , C_2H_2^+ , N_2H_4^+ , entre outros.

Autores como Fondren et al. (2007) e Schwell et al. (2008) realizaram trabalhos, nos quais, a partir da destruição da pirimidina (298 K), sob o efeito de íons com energias de 14 a 22 eV e fótons entre 7 e 18 eV, respectivamente, determinaram rendimentos iônicos similares aos nossos, destacando que uma das principais rotas de dissociação produz o íon HC_3NH^+ ;

2. Foi determinado o rendimento de fotodessorção (Y). Esse rendimento é útil para estimar o número de íons gerados por fóton. Na tabela 3.2, foram listados os valores para alguns íons detectados segundo a energia dos raios X. Na figura 3.3 foi apresentado o comportamento de Y_i , em função da energia dos fótons, para os íons HC_3NH^+ , C_4H^+ , H^+ , C_3H_2^+ e $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2^+$. Encontramos que os maiores valores de Y correspondem à irradiação com fótons de 399 eV. Esse resultado está de acordo com a ressonância N 1s $\rightarrow \pi^*$, pois é de se esperar que nessa energia aconteçam um

número maior de transições dos elétrons das camadas mais internas aos níveis mais externos dos átomos de N, os quais estimulam posteriores processos de ionização;

3. Levando em consideração que íons com a mesma relação massa-carga podem ser fotodessorvidos com diferentes energias cinéticas (K_{pd}), atingindo o detector do espectrômetro de massas com diferentes tempos de voo, simulamos a trajetória de vários íons em um tubo por tempo de voo, cujas especificações técnicas são idênticas ao tubo TOF usado no experimento. Através dessa simulação, foi associada a energia da fotodessorção com a FWHM dos picos espectrais. Foi encontrado que íons como o HC_3NH^+ , C_4H_2^+ e N_2H_4^+ são fotojetados da matriz congelada com energias de 11.2 ± 3.8 , 12.1 ± 2.3 e 11.4 ± 4.2 eV (ver figura 3.4);
4. Propomos o íon HC_3NH^+ como um possível traçador de pequenos PANHs. Também destacamos a importância da produção de íons, via fotodessorção de gelos moleculares, no enriquecimento químico das regiões circumstelares. Levando em consideração (i.) a luminosidade em raios X da estrela TW Hydra, (ii.) uma porcentagem hipotética de pirimidina em gelos, inferior ao 10 % e (iii.) perfis de densidade numérica de hidrogênio de 10^6 e 10^7 cm^{-3} , encontrou-se que a fotodessorção do íon HC_3NH^+ , nas regiões mais densas de um DP, produziria uma densidade colunar da ordem de 10^{11} a 10^{13} cm^{-2} em uma faixa compreendida entre 20 e 120 UA (ver tabela 3.4 e figura 3.5).

Como na fase gasosa o íon HC_3NH^+ possui uma taxa de destruição maior do que a taxa de produção (tabela 3.5 e figura 3.6), determinamos que a fotodessorção dos gelos é responsável por ~ 60 % da densidade colunar de íons nitrogenados. Por outro lado, devido ao fato da pirimidina ser suscetível a ser destruída por fótons UV (Peeters et al. 2005), estimamos o tempo de meia-vida da pirimidina considerando os dois perfis de densidade numérica de hidrogênio mencionados acima. Foi encontrado que, para uma luminosidade em raios X típica de uma protoestrela TW-Hydrae, o tempo de meia-vida da pirimidina estaria entre 10^{-1} e 10^3 anos (ver figura 3.7). Em comparação com a ordem de grandeza da idade dos DP, de milhões de anos, os tempos determinados são muito curtos. Tal resultado desfavoreceria a detecção da pirimidina em DP.

6.1.2 Fotodessorção do gelo de formiato de metila

Foi realizado um experimento no qual se estudou a interação de um gelo de formiato de metila (HCOOCH_3) com raios X moles. As medidas foram coletadas na estação experimental SGM do LNLS. Da mesma forma que o experimento do gelo da pirimidina, este experimento foi realizado no período do tempo *single-bunch* em outubro de 2010.

O formiato de metila foi condensado sobre uma folha de ouro a uma temperatura de ~ 130 K. Através da irradiação do gelo usando fótons de raios X nas ressonâncias C 1s e O 1s, cujas energias vão de ~ 280 até 300 eV e de 530 até 550 eV, respectivamente, foram estudados os processos de fotodissociação, fotoionização e fotodessorção. A aquisição dos dados foi feita através da técnica espectrometria de massas por tempo de voo. As conclusões e implicações astrofísicas do estudo são

1. Foram identificadas aproximadamente quinze rotas de dissociação, estimuladas por raios X moles, dos gelos de formiato de metila. Nas tabelas 3.6(a) e (b) foram

listados os PIY % dos fragmentos iônicos segundo as varreduras em energias das ressonâncias C 1s e O 1s, respectivamente. Para as medidas obtidas com fótons de 288 e 532 eV, justo nas ressonâncias C 1s $\rightarrow \pi^*$ e O 1s $\rightarrow \pi^*$, respectivamente, encontramos que os íons H⁺, CH⁺, CH₃⁺, CO⁺ e CH₃O⁺ representam ~ 85 % do rendimento parcial iônico.

A respeito do íon H⁺, cujo PIY foi de ~ 10 %, estudos da fotodissociação de DCOOCH₃ indicam que o H⁺ pode ser expulso da molécula desde o carbono do grupo carbonila (D-C=O) ou do grupo metilo (-CH₃) (Selrighuehi et al. 1997).

A relação do PIY (CH⁺ %)/(CH₃⁺ %), tanto na varredura da ressonância C 1s $\rightarrow \pi^*$ quanto na varredura O 1s $\rightarrow \pi^*$, foi de aproximadamente o dobro. Essa tendência sugere que o CH⁺ pode ser um produto da dissociação do íon CH₃⁺, tal como Ikeura-Sekiguchi et al. 2001 o reportaram;

2. Foi determinado o rendimento iônico de fotodessorção (Y_i , íons fóton⁻¹). Na figura 3.11 apresentou-se o comportamento de Y_i para os íons H⁺, CH⁺, CH₃⁺, HCO⁺, CH₃O⁺, CH₃OH⁺ e COOH⁺, em função da energia dos fótons segundo as ressonâncias C 1s e O 1s. Esperava-se que Y_i exibisse um aumento sistemático nas energias 288 e 532 eV, que correspondem justamente aos valores das ressonâncias C 1s $\rightarrow \pi^*$ e O 1s $\rightarrow \pi^*$, respectivamente. Só os íons H⁺, CH⁺ e CH₃⁺ exibiram essa tendência;
3. Foi desenvolvido um modelo de disco protoplanetário onde se exibe a profundidade óptica e fluxo de fótons de raios X ao longo dos intervalos $-100 \leq R(\text{UA}) \leq 100$ e $-70 \leq z(\text{UA}) \leq 70$ (ver figuras 3.13 e 3.14).
O perfil do fluxo de fótons de raios X (F_X) foi modelado levando em consideração uma luminosidade em raios X, integrada de 0.25 a 1.34 keV, de $\sim 2 \times 10^{30}$ erg s⁻¹ (Kastner et al. 2002). Encontramos que F_X , nas regiões do plano médio do DP, pode cair até uma ordem de 10^{-20} fótons cm⁻² s⁻¹. Em contraste, nas regiões de baixa densidade, nas camadas superiores do DP, F_X pode atingir valores de até 10^5 fótons cm⁻² s⁻¹;
4. Nas figuras 3.15, 3.16 e 3.17 foram apresentados os gradientes da densidade colunar, de íons fotodessorvidos do gelo de formiato de metila, em discos protoplanetários. O objetivo do modelo foi estimar o impacto que tem a fotodestruição dos gelos no enriquecimento químico dos DP. Foi levado em consideração que
 - 4.1 A densidade dos grãos de poeira (ρ_d) segue $\rho_g = 100\rho_d$, onde ρ_g é a densidade do gás;
 - 4.2 A seção de choque de absorção de raios X pelos grãos depende do fator Q_{abs} , que depende da composição dos grãos de poeira. Por conseguinte, tomamos um valor de Q_{abs} para um grão composto de MgSiO₄ (Dwek e Smith 1996);
 - 4.3 Os mantos de gelo, condensados sobre os grãos, possuem uma composição hipotética de formiato de metila inferior ao 5 %. Considerou-se também grãos de 0.1 μm de raio;
 - 4.4 Os íons fotodessorvidos podem ser destruídos através de reações de recombinação eletrônica;

Supondo tais considerações, foi determinado que íons como o CH⁺, CH₃⁺ e CO⁺ estariam distribuídos na zona intermediária dos discos com densidades colunares que vão de 10^7 a 10^{11} cm⁻² (ver figuras 3.15, 3.16 e 3.17);

5. Considerando a seção de choque de absorção de raios X do formiato de metila, estimamos o tempo de meia-vida dessa molécula em função da distância à protoestrela central. Encontramos que nas regiões mais próximas a protoestrela, até 25 UA, a molécula tem uma meia-vida da ordem de unidades de anos. Nas regiões mais distantes ou densas, superiores a 75 UA da protoestrela, a meia-vida da molécula é da ordem de 10^5 anos.

6.2 Resultados observacionais

6.2.1 Detecção de NH_2CHO e HNCO nas regiões B1 e B2

Uma parte do calendário de trabalho foi dedicada à procura de moléculas prebióticas. Satisfatoriamente, foram detectadas várias linhas de emissão da formamida (NH_2CHO), na faixa milimétrica do espectro eletromagnético, e de seus possíveis precursores HNCO , ácido isociânico, e HCNO , ácido fulmínico, na região de choque B1. A seguir as conclusões.

1. Através do projeto ASAI, foram observadas as regiões de choque B1 e B2 (~ 250 pc) por meio do radiotelescópio IRAM 30m. Na direção de B1 fizemos levantamentos nas bandas centradas em 3 mm (80 - 116 GHz), 2 mm (128 - 173 GHz), 1.3 mm (200 - 320 GHz) e 0.8 mm (329 - 350 GHz). As observações na direção de B2 foram feitas usando parcialmente a banda centrada em 3 mm, isto é, de 83.5 a 107 GHz. Foram considerados erros de calibração inferiores ao 20 %.

A análise espectroscópica foi feita usando as bases de dados CDMS e JPL. Na direção de B1 foram detectadas 25 linhas da formamida. Apenas duas apareceram contaminadas por emissões do CCS e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ em ~ 93.870 e 251.566 GHz, respectivamente. Na direção de B2 foram detectadas 7 linhas da formamida. Também foi detectada a linha contaminada pelo CCS em ~ 93.870 GHz (ver figuras 5.1 e 5.2);

2. Com o objetivo de associar a formamida com um possível precursor, diferente do H_2CO e NH_2 , procuramos emissões da molécula HNCO nas duas regiões de choque, pois esta molécula é a mais próxima, em termos estruturais, à formamida (figura 5.10). Em B1 foram identificadas nove linhas de emissão, em B2 foram detectadas quatro (figura 5.7). Os parâmetros espectroscópicos das emissões foram listados na tabela 5.3.

Também foi detectado o isômero menos abundante HCNO . Duas emissões associadas a transições $4 \rightarrow 3$ e $5 \rightarrow 4$, em 91.751 e 114.688 GHz, respectivamente, foram identificadas em B1 (tabela 5.5, figura 5.12). Essas emissões também foram procuradas nos espectros da região B2, mas os resultados foram negativos;

3. Foi realizada uma análise do perfil das transições $4_{0,4}-3_{0,3}$ da formamida e HNCO detectadas em B1. Usando o desenvolvimento apresentado em Bertrand et al. (2012), onde linhas de emissão do CO foram ajustadas através de uma lei exponencial, encontramos que o perfil das transições mencionadas podem ser ajustadas por meio de $I(v) \propto \exp(-|V_{lsr}/V_0|)$, com $V_0 = 2.5 \text{ km s}^{-1}$ (figuras 5.3 e 5.8). Como o perfil de linhas do CO também é ajustado por $V_0 = 2.5 \text{ km s}^{-1}$, que caracteriza o perfil de emissões provenientes da cavidade presente na região B1, nós concluímos que a formamida e HNCO estão sendo simultaneamente formadas nessa cavidade;
4. As condições de excitação das linhas de NH_2CHO , HNCO e HCNO , identificadas em B1 e B2, foram determinadas através do método do DR (ver § 1.4.3), adotando um tamanho de fonte entre $15''$ e $18''$. A seguir, descreveremos as condições determinadas segundo a região:

4.1 Região de choque B1

- * NH₂CHO: foram identificadas duas componentes de excitação, ver figura 5.4(a). A componente de baixa excitação exibiu uma temperatura rotacional e densidade colunar de 10 ± 3 K e $3.5 \pm 0.6 \times 10^{12}$ cm⁻², respectivamente. A componente de alta excitação apresentou uma temperatura rotacional e densidade colunar de 34 ± 4 K e $1.7 \pm 0.4 \times 10^{12}$ cm⁻², respectivamente;
- * HNCO: como no caso da formamida, foram identificadas duas componentes de excitação, figura 5.9(a). A componente de baixa excitação exibiu uma temperatura rotacional e densidade colunar de 17 ± 2 K e $3.3 \pm 0.5 \times 10^{13}$ cm⁻², respectivamente. A componente de alta excitação apresentou uma temperatura rotacional e densidade colunar de 43 ± 4 K e $8.4 \pm 1 \times 10^{12}$ cm⁻², respectivamente;
- * HCNO: a partir das duas linhas identificadas construiu-se o DR. A temperatura rotacional e densidade colunar derivada foi de 10 ± 3 K e $6.6 \pm 0.9 \times 10^{11}$ cm⁻², respectivamente;

As abundâncias das espécies mencionadas foram listadas na tabela 5.4, onde considerou-se $N(\text{H}_2) = 1.0 \times 10^{21}$ cm⁻².

4.2 Região de choque B2

À diferença de B1, os diagramas rotacionais das moléculas identificadas exibiram só uma componente. Para a formamida, a partir do DR derivou-se uma temperatura rotacional e densidade colunar de 10 ± 3 K e $5.9 \pm 1.4 \times 10^{12}$ cm⁻², respectivamente.

A partir do DR da molécula HNCO determinou-se uma temperatura rotacional e densidade colunar de 13 ± 3 K e $4.6 \pm 0.9 \times 10^{13}$ cm⁻², respectivamente.

As abundâncias das moléculas foram listadas na tabela 5.4, onde considerou-se $N(\text{H}_2) = 5.4 \times 10^{20}$ cm⁻².

5. Foi realizado um modelo sobre a síntese da formamida, a partir da reação $\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}$, através do código Astrochem.

O modelo foi avaliado considerando uma rede de aproximadamente 50 reações químicas na fase gasosa, tanto de formação quanto de destruição, que envolvem direta ou indiretamente a formamida (tabela 5.2). As abundâncias das espécies químicas consideradas correspondem a valores médios típicos do MI, por exemplo, as abundâncias iniciais de H₂CO e NH₂ foram de 5.29×10^{-10} e 5.04×10^{-9} , respectivamente. No modelo considerou-se que o gás e a poeira têm uma temperatura de 70 K, que seria um valor razoável para a temperatura do choque. Também foi considerado um tamanho de grão padrão de 0.1 μm. Na figura 5.5 foi exibido o resultado, onde vê-se a evolução na abundância de NH₂CHO, H₂CO e NH₂ em um período de tempo de 1×10^6 anos. Nessa figura podemos ver que em aproximadamente 1000 anos a formamida atingiria um máximo de abundância, da ordem de 10^{-13} . Como a abundância da formamida, determinada observacionalmente, foi de 10^{-9} , concluímos que os modelos de formação na fase gasosa não explicam os elevados valores observados.

Realizaram-se outros testes para justificar a alta abundância observada. Para isso, avaliamos o modelo aumentando sistematicamente as abundâncias de NH₂ e H₂CO,

mas deixando o resto das propriedades intactas. O resultado foi apresentado na figura 5.5(b), onde podemos ver que a formamida atingiria uma abundância da ordem da observada em ~ 1000 anos, não obstante, isso aconteceria se as abundâncias de NH_2 e H_2CO fossem 100 e 1000 vezes maiores do que as típicas para o MI, respectivamente. Por outro lado, rodamos o modelo mantendo intactas as abundâncias dos precursores, mas, aumentando a temperatura do choque. A máxima abundância de NH_2CHO , da ordem de 10^{-12} , foi obtida no modelo com $T = 500$ K; contudo, o valor é 1000 vezes menor do que o valor observado;

6. Devido ao resultado insatisfatório do modelo desenvolvido, nós temos proposto que o HNCO poderia ser uma molécula precursora de NH_2CHO , pois ambas as moléculas têm estruturas similares e foram detectadas nas regiões de choque B1 e B2. Um fato que sustenta essa hipótese está baseado nas correlações $[\text{H}_2\text{CO}]$ vs $[\text{NH}_2\text{CHO}]$ e $[\text{HNCO}]$ vs $[\text{NH}_2\text{CHO}]$, realizadas levando em consideração as abundâncias dessas espécies em vários objetos galácticos (ver figura 5.11). Através do coeficiente de Pearson, nós encontramos que há uma correlação melhor comportada entre $[\text{HNCO}]$ e $[\text{NH}_2\text{CHO}]$ do que $[\text{H}_2\text{CO}]$ e $[\text{NH}_2\text{CHO}]$. Esse resultado poderia indicar que o HNCO e NH_2CHO estariam quimicamente envolvidos nos processos de formação. Nesse sentido, autores como Raunier et al. (2004) têm demonstrado que a formamida pode ser produzida pela irradiação de gelos de HNCO, condensados a 10 K, por meio de fótons UV.

Em trabalhos futuros, nós pretendemos fazer outros estudos observacionais e experimentais para delucidar a síntese de NH_2CHO a partir do precursor HNCO.

6.2.2 Outros voláteis em B1, B2 e Cepheus E

Na seção 5.3 foram apresentados os resultados sobre a detecção de outras moléculas voláteis nos objetos B1, B2 e na direção da protoestrela Cepheus E. Devido à importância de moléculas nitrogenadas na síntese de pequenos PANH, procuramos emissões dos possíveis precursores HC_3N e HC_5N nos objetos mencionados.

1. Região de choque B1

- * HC_3N : usando a mesma metodologia empregada na análise das transições da formamida, nós identificamos dezenove linhas de emissão do HC_3N na região B1. Os parâmetros espectroscópicos e de ajuste das linhas foram listados na tabela 5.6.

As condições de excitação foram determinadas usando o método do DR (§ 1.4.3). O conjunto de emissões gerou uma distribuição de valores E_u vs $\ln(N_u/g_u)$ que exibiu duas componentes de excitação (figura 5.15). A componente de baixa excitação exibiu uma temperatura rotacional e densidade colunar de 21 ± 1 K e $4.9 \pm 0.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente. A componente de alta excitação apresentou uma temperatura rotacional e densidade colunar de 40 ± 1 K e $1.4 \pm 0.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente;

- * HC_5N : foram identificadas nove linhas de emissão, cujos parâmetros espectroscópicos foram listados na tabela 5.9. As linhas detectadas foram exibidas na figura 5.20. Através do DR, figura 5.21, identificamos uma componente de excitação, cuja temperatura rotacional e densidade colunar foram de 37 ± 2 K

e $4.1 \pm 0.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente.

2. Região de choque B2

* HC_3N : na direção de B2 foram identificadas quatro linhas do HC_3N , na figura 5.16 foram apresentadas as transições e na tabela 5.7 os parâmetros espectroscópicos. A partir do DR, figura 5.17, nós derivamos uma temperatura rotacional e densidade colunar de $14 \pm 1 \text{ K}$ e $5.4 \pm 0.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente;

* HC_5N : apenas foram identificadas três linhas de emissão do HC_5N nos espectros da região B2. Na tabela 5.10 foram apresentados os parâmetros espectrais das transições e na figura 5.22 foram exibidas as linhas de emissão. As condições de excitação foram determinadas a partir do DR, apresentado na figura 5.23, cuja temperatura rotacional e densidade colunar foram de $24 \pm 1 \text{ K}$ e $9.1 \pm 0.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente.

A relação S/R das linhas está no limite dos 3σ , de modo que os valores das condições de excitação correspondem apenas ao limite de detecção.

3. Cepheus E

* HC_3N : foram identificadas oito linhas de emissão do HC_3N em Cepheus E. A relação S/R das linhas foi $\gg 3\sigma$, ver figura 5.18. Através do DR do conjunto das emissões, foram identificadas duas componentes de excitação. A componente de baixa excitação exibiu uma temperatura rotacional e densidade colunar de $16 \pm 1 \text{ K}$ e $1.8 \pm 0.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente. A componente de alta excitação apresentou uma temperatura rotacional e densidade colunar de $61 \pm 3 \text{ K}$ e $1.1 \pm 0.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente;

* HC_5N : foi identificado um elevado número de linhas de emissão do HC_5N em Cepheus E. Na figura 5.24 foram exibidas as transições e na tabela 5.11 os parâmetros espectroscópicos.

A partir do DR foi identificada uma única componente de excitação, o resultado foi apresentado na figura 5.25. A temperatura rotacional e densidade colunar derivada foi de $29 \pm 3 \text{ K}$ e $3.3 \pm 0.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente.

Na tabela 5.12 foram listados os valores das densidades colunares das moléculas HC_3N e HC_5N em várias fontes. Através da relação $N(\text{HC}_3\text{N})/N(\text{HC}_5\text{N})$ encontramos que o HC_3N é mais abundante por um fator $\sim 4, 6$ e 8 para as fontes Cepheus E, B2 e B1, respectivamente. Essa tendência também foi determinada por outros autores em fontes como L1489, TMC-1 e TMC-2 (Suzuki et al. 1992).

Existem poucos estudos sobre a formação de HC_3N e HC_5N . Winnewisser e Walmsley (1978) estudaram a reação entre o C_2H_2 e HCN , apesar de faltar mais estudos, a evidência observacional indica que a formação do HC_3N é mais eficiente.

Em estudos posteriores, pretendemos realizar experimentos para estudar a formação desses compostos na fase condensada.

Apêndice A

Estruturas moleculares

Conhecer a estrutura das moléculas é uma questão de grande importância para inferir propriedades como o momento dipolar, isomerismo, densidade eletrônica, energias de ligação, rearranjos eletrônicos e, em termos espectroscópicos, para estudar os movimentos rotacionais e vibracionais responsáveis pela emissão de fótons, cujos comprimentos de onda são úteis para estudar o Universo na região infravermelha e (sub)milimétrica do espectro eletromagnético.

Neste apêndice apresentamos as estruturas moleculares de várias das espécies químicas mencionadas ao longo do texto. As estruturas foram feitas através do programa de licença aberta AVOGADRO,¹ que é um avançado editor e visualizador de estruturas moleculares. O programa está escrito na linguagem C++ e *Python*, e conta com várias ferramentas gráficas e livrarias; tais como o pacote OpenGL, útil para gráficos em 3D; e Open Babel, que é uma ferramenta computacional útil para realizar cálculos de mecânica molecular.

A seguir descreveremos os parâmetros que a ferramenta MMFF94 (Merck Molecular Force Field) emprega para modelar as estruturas moleculares. Por um lado, o código calcula a energia associada as ligações. Nesse sentido, aparece o termo “energia de ligação”, E_{bond} , que é definido por

$$E_{bond} = K_{bond}(r_{ab} - r_{ab}^0)^2 \left\{ 1 + cs(r_{ab} - r_{ab}^0) + \frac{7}{12} [cs^2(r_{ab} - r_{ab}^0)^2] \right\},$$

onde K_{bond} é uma constante associada à força da ligação; r_{ab} e r_{ab}^0 são o comprimento da ligação real e ideal, calculado segundo condições de gás ideal, entre os átomos a e b , respectivamente; cs é um fator volumétrico de alongamento molecular.

Também é considerado um termo associado à flexão angular, cuja energia E_{angle} é dada por

$$E_{angle} = K_{\theta}(\theta_{abc} - \theta_{abc}^0)^2 [1 + cb(\theta_{abc} - \theta_{abc}^0)],$$

onde K_{θ} é uma constante associada à força da flexão angular; θ_{abc} e θ_{abc}^0 são os ângulos real e ideal, calculado segundo condições de gás ideal, entre os átomos a , b e c , respectivamente; e cb é um fator volumétrico de flexão molecular. O programa também considera

¹Página web <http://avogadro.cc/wiki/Main-Page>

movimentos de torção fora do plano, cuja energia E_t é definida assim

$$E_t = 0.043844 \frac{K_{abc:d}}{2} \chi_{abc:d}^2,$$

onde $K_{abc:d}$ é a constante de força associada à torção, e $\chi_{abc:d}$ é o ângulo de torção de Wag, que corresponde ao ângulo entre a ligação dos átomos bd e o plano abc .

Devido à repulsão eletrostática que afeta a estrutura das moléculas, o código considera a energia de repulsão de Van der Waals (E_{vdw})

$$E_{vdw} = \varepsilon_{ab} \left(\frac{1.07R_{ab}^*}{R_{ab} + 0.07R_{ab}^*} \right)^7 \left(\frac{1.12R_{ab}^{*7}}{R_{ab}^7 + 0.07R_{ab}^{*7}} - 2 \right),$$

onde ε_{ab} é uma constante associada ao poço de potencial entre os átomos a e b , R_{ab} é o raio de Van der Waals entre os átomos a e b , e R_{ab}^* é o raio limite onde a interação de Van der Waals entre a e b se minimizam. O código também considera um termo por repulsão eletrostática (E_{elec}) dado por

$$E_{elec} = \frac{q_a q_b}{D(R_{ab} + \delta)^n},$$

onde q_a e q_b são a carga dos átomos a e b , respectivamente; D e δ são as constantes dielétrica e eletrostática típica de cada ligação química. Para mais informação a respeito do programa, recomendamos a referência Halgren 1999.

Nas figuras A.1 a A.6 mostramos a estrutura das moléculas formiato de metila, ácido acético, glicolaldeído, benzeno, pirimidina, ácido isociânico, ácido fulmínico, formaldeído, amidogênio, cianoacetileno e cianobutadi-ino. As estruturas das moléculas foram otimizadas usando a ferramenta MMFF94 Force Field² que, a partir do cálculo da energia potencial total do sistema, que inclui movimentos de vibração, flexão e torção das ligações e repulsão de Van der Waals, permite derivar valores confiáveis das propriedades moleculares. Nas figuras mencionadas temos indicado o ângulo e comprimento das ligações (em Å); o tipo de ligação: tripla, dupla ou simples; e a superfície de potencial eletrostático, que para uma molécula, representa a densidade eletrônica ao longo das suas ligações (Halgren 1999).

²<http://open-babel.readthedocs.org/en/latest/Forcefields/mmff94.html>

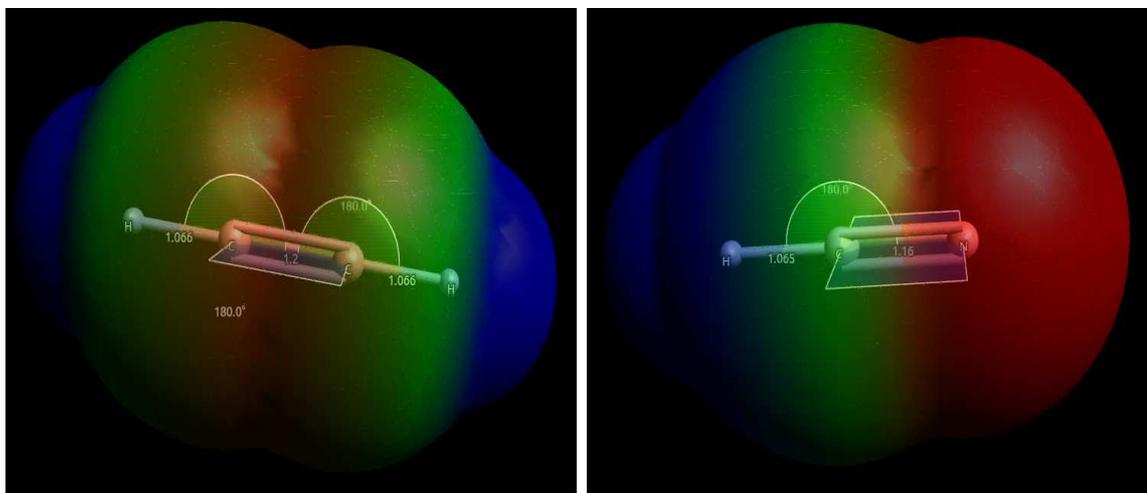


Figura A.1: Estrutura das moléculas acetileno (C_2H_2) e cianeto de hidrogênio (HCN).

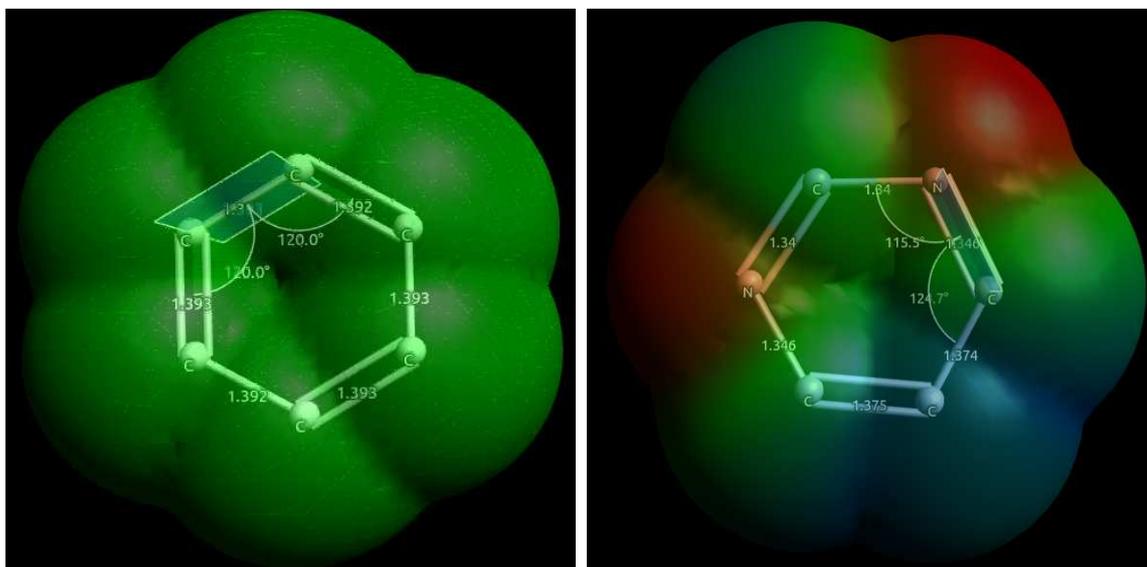


Figura A.2: Estrutura das moléculas benzeno (C_6H_6) e pirimidina ($C_4H_4N_2$).

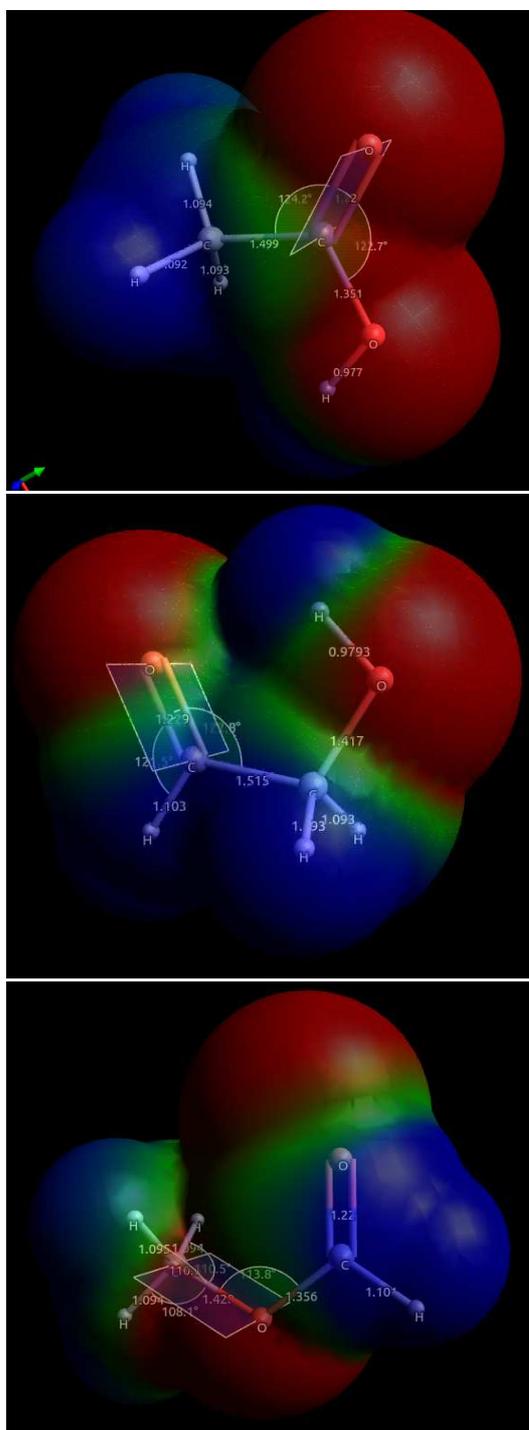


Figura A.3: Estrutura dos isômeros $C_2H_4O_2$: ácido acético (CH_3COOH), glicolaldeído ($HOCH_2COH$) e formiato de metila ($HCOOCH_3$).

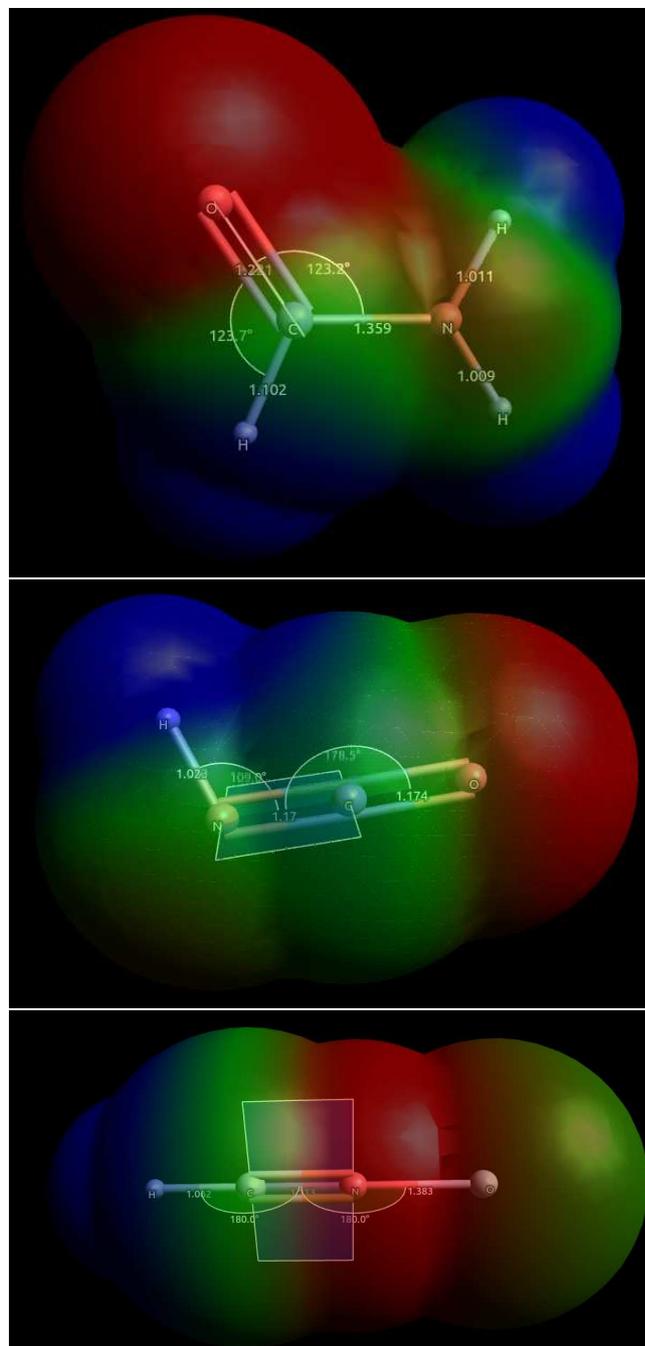


Figura A.4: Estrutura das moléculas prebióticas formamida (NH₂CHO), ácido isocianico (HNCO) e ácido fulmínico (HCNO) detectadas nas regiões de choque B1 e B2.

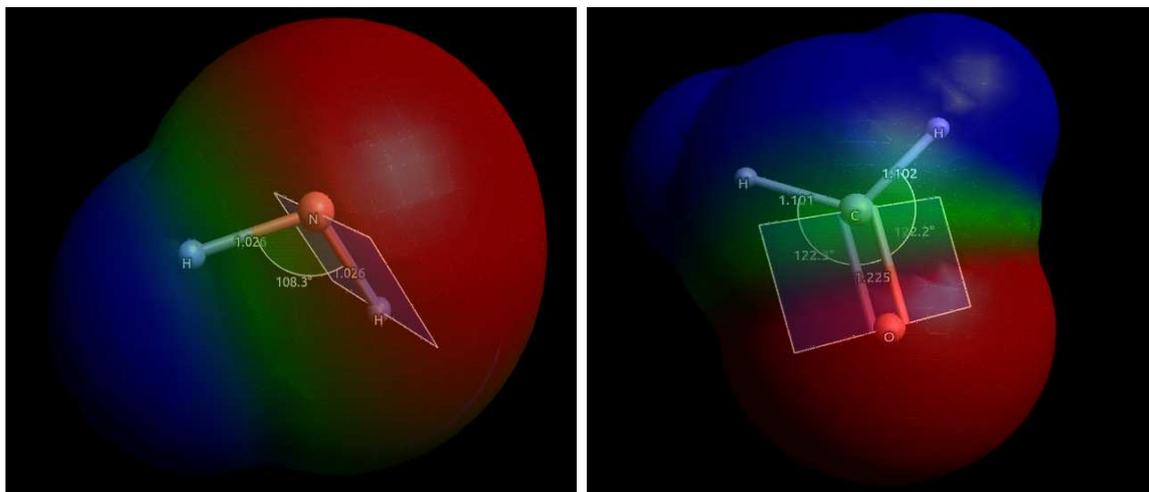


Figura A.5: Estrutura das moléculas precursoras da formamida: amidogênio (NH_2) e formaldeído (H_2CO).

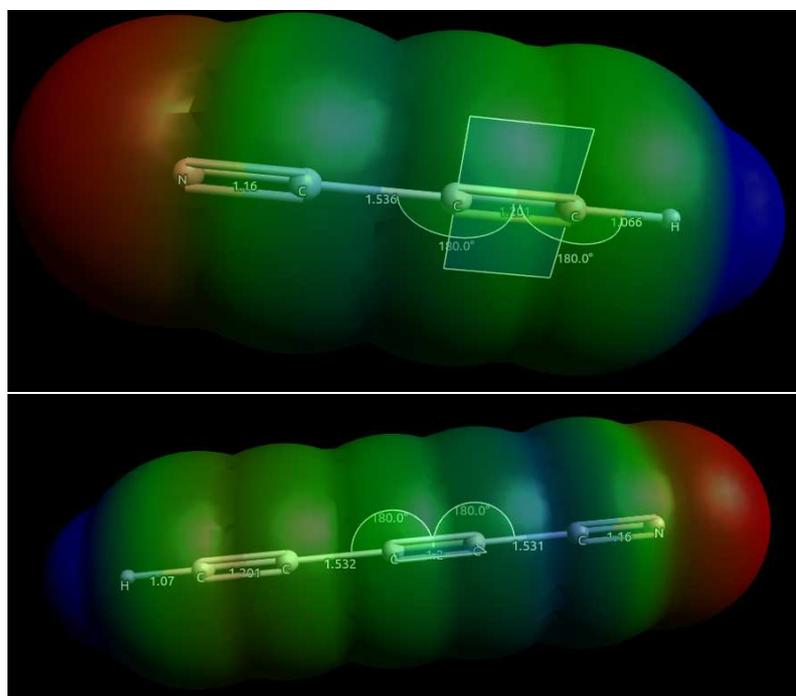


Figura A.6: Estrutura dos hidrocarbonetos cianoacetileno (HC_3N) e cianobutadi-ino (HC_5N) detectados nas regiões de choque B1, B2 e no objeto protoestelar Cepheus E.

Apêndice B

Modelando em Astrochem

Astrochem é um código versátil que computa a abundância de espécies químicas, em função do tempo, em regiões interestelares. O código está escrito em linguagem C e é de licença aberta.

Arquivos de entrada

Como mencionamos na subseção (5.1.2), para realizar modelos sobre a variação de abundâncias moleculares em função do tempo, devem ser introduzidos dois arquivos de entrada. Por um lado, deve ser editado um arquivo que contenha as propriedades físicas do modelo que queremos realizar; tal arquivo tem extensão `.mdl`. A seguir apresentaremos um exemplo do formato

```
# -----  
# Source model file example  
# shell number, Av [mag], nH [cm-3], Tgas [K], Tdust [K]  
#  
0      0      0.e0      0      0  
# -----
```

Em outro arquivo de entrada, devem-se especificar as abundâncias médias de átomos, moléculas e íons; assim também, devem-se introduzir, se necessário, propriedades associadas com a poeira interestelar. Esse arquivo tem extensão `.ini`. A seguir apresentaremos um exemplo do formato

```
# -----  
[files]  
source = input-file.mdl  
chem = osu2009.chm  
# Physical paramaters  
[phys]
```

```

chi = 0.0
cosmic = 0.0000000e-00
grain-size = 0.0
# Solver parameters
ti = 0e-0
tf = 0e0
# Initial abundances [abundances]
H = 0.0e+0
H2 = 0.0e+0
e(-) = 0.0e+0
grain = 0.0e+0
grain(-) = 0.0e+0
C(+) = 0.0e+0
O = 0.0e+0
H2O = 0.0e+0
NH(+) = 0.0e+0
# Output
[output]
abundances =
suffix = model-name
time-steps = 0
trace-routes = 0
# -----

```

Arquivo de suporte

Astrochem computa as abundâncias através do banco de reações químicas da Ohio State University (OSU). Para isso, no arquivo de extensão `.ini` deve-se indicar o banco de dados, que no caso, corresponde à base de dados de 2009 (`osu2009.chm`). Através do arquivo de extensão `.chm` o código lê aproximadamente 6000 reações, cujo formato é

```

# -----
H + H -> H2          4.95e-17 5.00e-01 0.00e+00 0 1
e(-) + grain -> grain(-)      6.90e-15 5.00e-01 0.00e+00 -1 2
H(+) + CH4 -> CH4(+) + H      1.50e-09 0.00e+00 0.00e+00 2 551
...
...
...
# -----

```

Portanto, no lado esquerdo do arquivo podemos ver a reação e no lado direito os coeficientes cinéticos associados ao processo.

Arquivos de saída

O arquivo que contém os valores de abundância química, em função do tempo, é de extensão `.abun`. Esse arquivo é gerado após compilar o código, o formato é

```
# -----
# NH2CHO abundance computed by astrochem
# time [yr] / shell number
#
0
1.00e-06 0.00e+00
...
...
1.00e+06 0.00e+00
# -----
```

Com a compilação do programa é gerado outro arquivo de grande importância. Esse tem extensão `.rout` e contém os coeficientes cinéticos das reações de formação e destruição em função do tempo. A seguir, nós apresentaremos um exemplo do formato desse arquivo

```
# -----
# Main NH2CHO formation/destruction routes computed by astrochem
# shell number time [yr] reaction number 1 reaction rate 1 [cm-3/s]...
#
0.00e+00 0.00e+00 0.00e+00
# -----
```

Para mais informação sobre o código **Astrochem**, recomendamos o manual Maret 2012 e a página web: <http://smaret.github.io/astrochem/>.

Apêndice C

Lista de publicações

Publicados

Mendoza, E., Lefloch, B., López-Sepulcre, A., Ceccarelli, C., Codella, C., Boechat-Roberty, H. M. e Bachiller, R. **Molecules with a peptide link in protostellar shocks: a comprehensive study of L1157**. 2014, MNRAS, 445, 151;

Almeida, G. C., Pilling, S., Andrade, D. P. P., Lisbôa S., Mendoza, E., Boechat-Roberty, H. M., e Rocco, L. M. **Photodesorption and Photostability of Acetone Ices: Relevance to Solid Phase Astrochemistry**. 2014, The Journal of Physical Chemistry C, 118, 12

Mendoza, E., Almeida, G. C., Andrade, D. P. P., Luna, H., Wolff, W., Rocco, M. L. M. e Boechat-Roberty, H. M. **X-ray photodesorption and proton destruction in protoplanetary discs: pyrimidine**. 2013, MNRAS, 433, 3440;

Mendoza, E. F., Almeida, G., Wolff, W., Andrade, D. P. P., Rocco, M. L. M., e Boechat-Roberty, H. M. **Ionization and Desorption of Molecule Ice Stimulated by X-Rays in Circumstellar Envelopes**. 2012. Proceedings, Astronomical Society of the Pacific Conference. 464, 361

Em preparação

Mendoza, E., Boechat-Roberty, H. M., et al. **X-ray photodesorption in protoplanetary discs: methyl formate**. 2015, MNRAS;

López-Sepulcre, A., Mendoza, E., et al. **First results from the IRAM Large Programme ASAI: Formamide (NH₂CHO) in star-forming regions**. 2015.

Lista de abreviaturas

ACHEMOS: AstroCHEMistry of our OriginS, 91

ASAI: Astrochemical Surveys At Iram, 94

B1: Região de choque L1157-B1, 30

B2: Região de choque L1157-B2, 30

CASSIS: *Centre d'Analyse Scientifique de Spectres Instrumentaux et Synthétiques*, 98

CDMS: Base de dados espectroscópicos *Cologne Database for Molecular Spectroscopy*, 39

CLASS: Continuum and Line Analysis Single-dish Software, 96

CLIC: Continuum and Line Interferometer Calibration, 96

CUAV: Câmara de ultra alto vácuo, 44

DP: Disco protoplanetário, 13

DR: Diagrama rotacional, 38

EMIR: Receptores *Eight Mixer Receiver*, 93

ER: Mecanismo de reação *Eley-Rideal*, 8

ETT: Estrelas T Tauri, 12

FTS: Espectrômetros *Fourier Transform Spectrometer*, 94

FWHM: Largura à meia altura, 61

GILDAS: Grenoble Image and Line Data Analysis Software, 96

GREG: Grenoble Graphic, 96

HPBW: Parâmetro *Half Power Beam Width*, 101

IPAG: Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble, 91

JN: Jato do norte de L1157-mm, 29

JP: Jato(s) protoestelar(es), 25

JPL: Base de dados *Molecular Spectroscopy Jet Propulsion Laboratory*, 98

JS: Jato do sul de L1157-mm, 30

LH: Mecanismo de reação *Langmuir-Hinshelwood*, 6

LNLS: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 41

LTE-RADEX: Código de transferência radiativa, 98, 103

LTE: Condição de *local thermodynamic equilibrium*, 34

MCP: Detectores *Microchannel plate*, 49

MI: Meio Interestelar, 1

NEXAFS: Técnica *Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure*, 44

PAHs: Compostos *polycyclic aromatic hydrocarbon*, 3

PDR: *Photon dominated region*, 19

RC: Raios cósmicos, 2

S/R: Razão sinal-ruído, 53

SGM: Estação experimental *Spherical Grating Monochromator*, 42

SIMION: Programa *Ion and Electron Optics Simulator*, 50

TDC: Conversor *time-to-digital converter*, 49

TOF-MS: Técnica ou espectrômetro *time-of-flight mass spectrometry*, 47

UA: Unidade Astrônômica, 1.496×10^{13} cm, 14

UV: Radiação ultra violeta, 2

VUV: *Vacuum ultraviolet*, 75

WB: Modo de operação wobbler switching da antena IRAM 30m, 94

WILMA: Espectrômetro *Wideband Line Multiple Autocorrelator*, 94

Referências Bibliográficas

- [1] AIKAWA, Y. AND VAN ZADELHOFF, G. J. AND VAN DISHOECK, E. F. AND HERBST, E. Warm molecular layers in protoplanetary disks. *Astronomy and Astrophysics* 386 (may 2002), 622–632.
- [2] AL-HALABI, A. AND VAN DISHOECK, E. F. Hydrogen adsorption and diffusion on amorphous solid water ice. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 382 (dec 2007), 1648.
- [3] ALMEIDA, G. C., PILLING, S., ANDRADE, D. P. P., LISBÔA S., MENDOZA, E., BOECHAT-ROBERTY, H. M., AND ROCCO, L. M. Photodesorption and Photostability of Acetone Ices: Relevance to Solid Phase Astrochemistry. *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (Feb 2014), 12.
- [4] AMANO, T. The dissociative recombination rate coefficients of H_3^+ , HN_2^+ , and HCO^+ . *Journal of Chemical Physics* 92 (1990), 6492.
- [5] ANDERS, E. AND HAYATSU, R. AND STUDIER, M. H. Interstellar Molecules: Origin by Catalytic Reactions on Grain Surfaces? *Astrophysical Journal Letters* 192 (sep 1974), L101.
- [6] ANDRADE, D. P. P.; ROCCO, M. L. M.; BOECHAT-ROBERTY, H. M. X-ray photodesorption from methanol ice. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 409 (dec 2010), 1289–1296.
- [7] ANDRADE, D., ROCCO, M. L., BOECHAT-ROBERTY, H. M. Dessorção iônica induzida em álcoois e ácidos: Relevância para cometas, superfícies planetárias e grãos interestelares. *Tese de doutorado. Instituto de Química (UFRJ)* (aug 2008).
- [8] ANDREWS, S. M. AND WILNER, D. J. AND HUGHES, A. M. AND QI, C. AND DULLEMOND, C. P. Protoplanetary Disk Structures in Ophiuchus. *Astrophysical Journal* 700 (aug 2009), 1502–1523.
- [9] ANDREWS, S. M. AND WILNER, D. J. AND HUGHES, A. M. AND QI, C. AND DULLEMOND, C. P. Protoplanetary Disk Structures in Ophiuchus. II. Extension to Fainter Sources. *Astrophysical Journal* 723 (nov 2010), 1241–1254.
- [10] ARESU, G. AND KAMP, I. AND MEIJERINK, R. AND WOITKE, P. AND THI, W.-F. AND SPAANS, M. X-ray impact on the protoplanetary disks around T Tauri stars. *Astronomy and Astrophysics* 526 (feb 2011), A163.
- [11] BACHILLER, R. Bipolar Molecular Outflows from Young Stars and Protostars. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 34 (1996), 111.

- [12] BACHILLER, R. AND LIECHTI, S. AND WALMSLEY, C. M. AND COLOMER, F. Methanol enhancement in young bipolar outflows. *Astronomy and Astrophysics* 295 (mar 1995), L51.
- [13] BACHILLER, R. AND PEREZ GUTIERREZ, M. Shock Chemistry in the Young Bipolar Outflow L1157. *Astrophysical Journal Letters* 487 (sep 1997), L93.
- [14] BACHILLER, R. AND PÉREZ GUTIÉRREZ, M. AND KUMAR, M. S. N. AND TAFALLA, M. Chemically active outflow L 1157. *Astronomy and Astrophysics* 372 (jun 2001), 899–912.
- [15] BARKS, H. L., BUCKLEY, R., GRIEVES, G. A., DI MAURO, E.; HUD, N. V.; ORLANDO, T. M. Guanine, adenine, and hypoxanthine production in UV-irradiated formamide solutions: Relaxation of the requirements for prebiotic purine nucleobase formation. *ChemBioChem* 11 (2010), 1240.
- [16] BARRIÈRE-FOUCHET, L. AND GONZALEZ, J.-F. AND MURRAY, J. R. AND HUMBLE, R. J. AND MADDISON, S. T. Dust distribution in protoplanetary disks. Vertical settling and radial migration. *Astronomy and Astrophysics* 443 (nov 2005), 185–194.
- [17] BECKWITH, S. V. W. AND SARGENT, A. I. AND CHINI, R. S. AND GUESTEN, R. A survey for circumstellar disks around young stellar objects. *Astronomical Journal* 99 (mar 1990), 924–945.
- [18] BELL, M. B. The Location of Warm HC 3N and Warm HC₅N Gas in the Circumstellar Envelope of IRC +10216. *Astrophysical Journal* 417 (nov 1993), 305.
- [19] BENEDETTINI, M. AND VITI, S. AND CODELLA, C. AND BACHILLER, R. AND GUETH, F. AND BELTRÁN, M. T. AND DUTREY, A. AND GUILLOTEAU, S. . The clumpy structure of the chemically active L1157 outflow. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 381 (nov 2007), 1127–1136.
- [20] BENEDETTINI, M. ET AL. The CHESS survey of the L1157-B1 shock: the dissociative jet shock as revealed by Herschel-PACS. *Astronomy and Astrophysics* 539 (mar 2012), L3.
- [21] BENEDETTINI, M. ET AL. The B1 shock in the L1157 outflow as seen at high spatial resolution. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 436 (nov 2013), 179–190.
- [22] BENNETT, C. J. AND KAISER, R. I. On the Formation of Glycolaldehyde (HCOCH₂OH) and Methyl Formate (HCOOCH₃) in Interstellar Ice Analogs. *Astrophysical Journal* 661 (jun 2007), 899.
- [23] BERGIN, E. A. The Chemical Evolution of Protoplanetary Disks. *ArXiv e-prints* (aug 2009).
- [24] BISSCHOP, S. E. AND JØRGENSEN, J. K. AND VAN DISHOCK, E. F. AND DE WACHTER, E. B. M. Testing grain-surface chemistry in massive hot-core regions. *Astronomy and Astrophysics* 465 (apr 2007), 913.

- [25] BJERKELI, P. ET AL. Odin observations of water in molecular outflows and shocks. *Astronomy and Astrophysics* 507 (dec 2009), 1455.
- [26] BOCKELÉE-MORVAN, D. ET AL. New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the link between cometary and interstellar material. *Astronomy and Astrophysics* 353 (jan 2000), 1101–1114.
- [27] BREDERECK, H., GOMPPER, R., SCHUR, H.G. AND THEILIG, G. Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II. 16. Synthesen mit Säure-amiden, insbesondere mit Formamid. *Angew Chem* 71 (1959), 753.
- [28] BROUILLET, N. ET AL. CH₃OCH₃ in Orion-KL: a striking similarity with HCOOCH₃. *Astronomy and Astrophysics* 550 (feb 2013), A46.
- [29] BROWN, R. D. AND CROFTS, J. G. AND GODFREY, P. D. AND GARDNER, F. F. AND ROBINSON, B. J. AND WHITEOAK, J. B. . Discovery of interstellar methyl formate. *Astrophysical Journal Letters* 197 (apr 1975), L29–L31.
- [30] BUCH, V. AND ZHANG, Q. Sticking probability of H and D atoms on amorphous ice - A computational study. *Astrophysical Journal* 379 (oct 1991), 647.
- [31] BURKE, B. F. AND GRAHAM-SMITH, F. *An Introduction to Radio Astronomy*. October 30, 2009.
- [32] BURROWS, C. J. ET AL. Hubble Space Telescope Observations of the Disk and Jet of HH 30. *Astrophysical Journal* 473 (dec 1996), 437.
- [33] CABRIT, S. AND ANDRE, P. An observational connection between circumstellar disk mass and molecular outflows. *Astrophysical Journal* 379 (sep 1991), L25–L28.
- [34] CALVET, N. AND MUZEROLLE, J. AND BRICEÑO, C. AND HERNÁNDEZ, J. AND HARTMANN, L. AND SAUCEDO, J. L. AND GORDON, K. D. The Mass Accretion Rates of Intermediate-Mass T Tauri Stars. *Astronomical Journal* 128 (sep 2004), 1294–1318.
- [35] CARBALLIDO, A. AND FROMANG, S. AND PAPALOIZOU, J. Mid-plane sedimentation of large solid bodies in turbulent protoplanetary discs. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 373 (dec 2006), 1633–1640.
- [36] CARTER, M., ET AL. The EMIR multi-band mm-wave receiver for the IRAM 30-m telescope. *Astronomy and Astrophysics* 538 (feb 2012), A89.
- [37] CAZAUX, S. AND TIELENS, A. G. G. M. H₂ Formation on Grain Surfaces. *Astrophysical Journal* 604 (mar 2004), 222.
- [38] CECCARELLI, C. AND DOMINIK, C. Deuterated H₃⁺ in proto-planetary disks. *Astronomy and Astrophysics* 440 (sep 2005), 583.
- [39] CECCHI-PESTELLINI, C. AND RAWLINGS, J. M. C. AND VITI, S. AND WILLIAMS, D. A. Chemistry in Evaporating Ices Unexplored Territory. *Astrophysical Journal* 725 (dec 2010), 1581.

- [40] CERNICARO, J. AND GUÉLIN, M. AND AGÜNDEZ, M. AND KAWAGUCHI, K. AND MCCARTHY, M. AND THADDEUS, P. Astronomical detection of C_4H^- , the second interstellar anion. *Astronomy and Astrophysics* 467 (may 2007), L37–L40.
- [41] CERNICARO, J. AND HERAS, A. M. AND TIELENS, A. G. G. M. AND PARDO, J. R. AND HERPIN, F. AND GUÉLIN, M. AND WATERS, L. B. F. M. Infrared Space Observatory's Discovery of C_4H_2 , C_6H_2 , and Benzene in CRL 618. *Astrophysical Journal Letters* 546 (jan 2001), L123–L126.
- [42] CHANG, Q. AND CUPPEN, H. M. AND HERBST, E. Effective rate coefficients for molecular hydrogen formation in diffuse interstellar clouds. *Astronomy and Astrophysics* 458 (nov 2006), 497.
- [43] CHAPILLON, E. ET AL. Chemistry in Disks. VII. First Detection of HC_3N in Protoplanetary Disks. *Astrophysical Journal* 756 (sep 2012), 58.
- [44] CHARNLEY, S. B., ET AL. Astronomical searches for nitrogen heterocycles. *Advances in Space Research* 36 (2005), 137–145.
- [45] CHEUNG, A. C. AND RANK, D. M. AND TOWNES, C. H. AND THORNTON, D. D. AND WELCH, W. J. Detection of NH_3 Molecules in the Interstellar Medium by Their Microwave Emission. *Physical Review Letters* 21 (dec 1968), 1701–1705.
- [46] CHEUNG, A. C. AND RANK, D. M. AND TOWNES, C. H. AND THORNTON, D. D. AND WELCH, W. J. Detection of Water in Interstellar Regions by its Microwave Radiation. *Nature* 221 (feb 1969), 626–628.
- [47] CODELLA, C. ET AL. Methyl cyanide as tracer of bow shocks in L1157-B1. *Astronomy and Astrophysics* 507 (nov 2009), L25.
- [48] CODELLA, C. ET AL. The CHESS spectral survey of star forming regions: Peering into the protostellar shock L1157-B1. I. Shock chemical complexity. *Astronomy and Astrophysics* 518 (jul 2010), L112.
- [49] CODELLA, C. ET AL. First Detection of Hydrogen Chloride Toward Protostellar Shocks. *Astrophysical Journal* 744 (jan 2012), 164.
- [50] CODELLA, C. ET AL. The Herschel and IRAM CHESS Spectral Surveys of the Protostellar Shock L1157-B1: Fossil Deuteration. *Astrophysical Journal Letters* 757 (sep 2012), L9.
- [51] CURTIS, E. I. AND RICHER, J. S. AND SWIFT, J. J. AND WILLIAMS, J. P. . A submillimetre survey of the kinematics of the Perseus molecular cloud - II. Molecular outflows. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 408 (nov 2010), 1516–1539.
- [52] D'ALESSIO, P. AND CALVET, N. AND HARTMANN, L. Accretion Disks around Young Objects. III. Grain Growth. 321.
- [53] DAVIS, C. J. AND EISLOEFFEL, J. Near-infrared imaging in H_2 of molecular (CO) outflows from young stars. *Astronomy and Astrophysics* 300 (aug 1992), 851.

- [54] DEL VALLE, M. V. AND ROMERO, G. E. AND LUQUE-ESCAMILLA, P. L. AND MARTÍ, J. AND RAMÓN SÁNCHEZ-SUTIL, J. Are T Tauri Stars Gamma-Ray Emitters? *Astrophysical Journal* 738 (sep 2011), 115.
- [55] DEMYK, K. AND DARTOIS, E. AND D'HENDECOURT, L. AND JOURDAIN DE MUIZON, M. AND HERAS, A. M. AND BREITFELLNER, M. Laboratory identification of the $4.62\mu\text{m}$ solid state absorption band in the ISO-SWS spectrum of RAFGL 7009S. *Astronomy and Astrophysics* 339 (nov 1998), 553.
- [56] DOLGINOV, A. Z. AND STEPINSKI, T. F. Are cosmic rays effective for ionization of protoplanetary disks? *Astrophysical Journal* 427 (may 1994), 377.
- [57] DONATI, G. B. Schreiben des Herrn Prof. Donati an den Herausgeber. *Astronomische Nachrichten* 62 (aug 1864), 375.
- [58] DULEY, W. W. AND WILLIAMS, D. A. Excitation of the Aromatic Infrared Emission Bands: Chemical Energy in Hydrogenated Amorphous Carbon Particles? *Astrophysical Journal Letters* 737 (aug 2011), L44.
- [59] DULLEMOND, C. P. AND DOMINIK, C. The Global Structure of Protoplanetary Disks. In *Extrasolar Planets: Today and Tomorrow* (dec 2004), Beaulieu, J. and Lecavelier Des Etangs, A. and Terquem, C. , Ed., vol. 321 of *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*.
- [60] DULLEMOND, C. P. AND HOLLENBACH, D. AND KAMP, I. AND D'ALESSIO, P. . Models of the Structure and Evolution of Protoplanetary Disks. *Protostars and Planets V* (2007), 555–572.
- [61] DWEK, E. AND SMITH, R. K. Energy Deposition and Photoelectric Emission from the Interaction of 10 eV to 1 MeV Photons with Interstellar Dust Particles. *Astrophysical Journal* 459 (mar 1996), 686.
- [62] EHLERDING A. Electron-ion recombination in atmospheric and laboratory plasmas. *Theses: Akademisk avhandling för filosofie doktorsexamen. Stockholm University* (2006).
- [63] ELSILA, J. E. AND HAMMOND, M. R. AND BERNSTEIN, M. P. AND SANDFORD, S. A. AND ZARE, R. N. UV photolysis of quinoline in interstellar ice analogs. *Meteoritics and Planetary Science* 41 (may 2006), 785–796.
- [64] ERCOLANO, B. AND DRAKE, J. J. AND RAYMOND, J. C. AND CLARKE, C. C. X-Ray-Irradiated Protoplanetary Disk Atmospheres. I. Predicted Emission-Line Spectrum and Photoevaporation. *Astrophysical Journal* 688 (nov 2008), 398–407.
- [65] FANTUZZI, F. AND PILLING, S. AND SANTOS, A. C. F. AND BAPTISTA, L. AND ROCHA, A. B. AND BOECHAT-ROBERTY, H. M. . Photodissociation of methyl formate in circumstellar environment: stability under soft X-rays. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 417 (nov 2011), 2631–2641.
- [66] FAVRE, C. ET AL. HCOOCH_3 as a probe of temperature and structure in Orion-KL. *Astronomy and Astrophysics* 532 (aug 2011), A32.

- [67] FEIGELSON, E. D. AND MONTMERLE, T. High-Energy Processes in Young Stellar Objects. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 37 (1999), 363–408.
- [68] FERNÁNDEZ-LÓPEZ, M. AND GIRART, J. M. AND CUIEL, S. AND ZAPATA, L. A. AND FONFRÍA, J. P. AND QIU, K. Multiple Monopolar Outflows Driven by Massive Protostars in IRAS 18162-2048. *Astrophysical Journal* 778 (nov 2013), 72.
- [69] FOGEL, J. K. J. AND BETHELL, T. J. AND BERGIN, E. A. AND CALVET, N. AND SEMENOV, D. Chemistry of a Protoplanetary Disk with Grain Settling and Ly α Radiation. *Astrophysical Journal* 726 (jan 2011), 29.
- [70] FONDREN, L. D., MCLAIN, J., JACKSON, D. M., ADAMS, N. G., AND BABCOCK, L. M. Studies of reactions of a series of ions with nitrogen containing heterocyclic molecules using a selected ion flow tube. *International Journal of Mass Spectrometry* 265 (aug 2007), 60–67.
- [71] FREEMAN, C. G. AND HARLAND, P. W. AND MCEWAN, M. J. The interstellar synthesis of HC₃N and HC₅N. *Astrophysical letters* 19 (1978), 133.
- [72] FRENKLACH, M. AND FEIGELSON, E. D. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in circumstellar envelopes. *Astrophysical Journal* 341 (jun 1989), 372–384.
- [73] FRIEDEL, D. N. AND WIDICUS WEAVER, S. L. Complex Organic Molecules at High Spatial Resolution toward ORION-KL. II. Kinematics. *Astrophysical Journal Supplement Series* 201 (aug 2012), 17.
- [74] FUKUI, Y. AND IWATA, T. AND MIZUNO, A. AND OGAWA, H. AND TAKABA, H. Molecular outflows in protostellar evolution. *Nature* 342 (nov 1989), 161–163.
- [75] FUKUZAWA, K. AND OSAMURA, Y. Molecular Orbital Study of Neutral-Neutral Reactions concerning HC₃N Formation in Interstellar Space. *Astrophysical Journal* 489 (nov 1997), 113.
- [76] GARROD, R. T. AND HERBST, E. Formation of methyl formate and other organic species in the warm-up phase of hot molecular cores. *Astronomy and Astrophysics* 457 (oct 2006), 927.
- [77] GEOGHEGAN, M. AND ADAMS, N. G. AND SMITH, D. Determination of the electron-ion dissociative recombination coefficients for several molecular ions at 300 K. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics* 24 (may 1991), 2589.
- [78] GERAKINES, P. A. AND SCHUTTE, W. A. AND EHRENFREUND, P. . Ultraviolet processing of interstellar ice analogs. I. Pure ices. *Astronomy and Astrophysics* 312 (aug 1996), 289.
- [79] GETMAN, K. V. AND FEIGELSON, E. D. AND GROSSO, N. AND MCCAUGHREAN, M. J. AND MICELA, G. AND BROOS, P. AND GARMIRE, G. AND TOWNSLEY, L. Membership of the Orion Nebula Population from the Chandra Orion Ultradeep Project. *Astrophysical Journal Supplement Series* 160 (oct 2005), 353–378.

- [80] GODBOLE, E. W., KEBARLE, P. Ionization and dissociation of deuterated ethyl and isopropyl acetates and ethyl formate under electron impact. *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962), 1897.
- [81] GOLDSMITH, P. F. AND LANGER, W. D. Population Diagram Analysis of Molecular Line Emission. *Astrophysical Journal* 517 (may 1999), 209.
- [82] GÓMEZ-RUIZ, ET AL. High-J CO emission in the Cepheus E protostellar outflow observed with SOFIA/GREAT. *Astronomy and Astrophysics* 542 (jun 2012), L9.
- [83] GORTI, U. AND HOLLENBACH, D. Models of Chemistry, Thermal Balance, and Infrared Spectra from Intermediate-Aged Disks around G and K Stars. *Astrophysical Journal* 613 (sep 2004), 424–447.
- [84] GOUMANS, T. P. M. AND UPPAL, M. A. AND BROWN, W. A. Formation of CO₂ on a carbonaceous surface: a quantum chemical study. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 384 (mar 2008), 1158.
- [85] GOUMANS, T. P. M. AND WANDER, A. AND CATLOW, C. R. A. AND BROWN, W. A. Silica grain catalysis of methanol formation. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 382 (dec 2007), 1829.
- [86] GUELIN, M. AND GREEN, S. AND THADDEUS, P. Detection of the C₄H radical toward IRC plus 10216. *Astrophysical Journal Letters* 224 (aug 1978), L27–L30.
- [87] GUETH, F. AND GUILLOTEAU, S. AND BACHILLER, R. A precessing jet in the L1157 molecular outflow. *Astronomy and Astrophysics* 307 (mar 1996), 891.
- [88] GUILHAUS MICHAEL. Principles and Instrumentation in Time-of-flight Mass Spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* 30 (sep 1995), 1519–1532.
- [89] GUILLOTEAU, S. AND DUTREY, A. AND PETY, J. AND GUETH, F. . Resolving the circumbinary dust disk surrounding HH 30. *Astronomy and Astrophysics* 478 (feb 2008), L31–L34.
- [90] GÜNTHER, H. M. AND MATT, S. P. AND SCHMITT, J. H. M. M. AND GÜDEL, M. AND LI, Z.-Y. AND BURTON, D. M. The disk-bearing young star IM Lupi. X-ray properties and limits on accretion. *Astronomy and Astrophysics* 519 (sep 2010), A97.
- [91] HÄHNER, G. Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids. *The Royal Society of Chemistry* 35 (mar 2006), 1244.
- [92] HALFEN, D. T. AND ILYUSHIN, V. AND ZIURYS, L. M. Formation of Peptide Bonds in Space: A Comprehensive Study of Formamide and Acetamide in Sgr B2(N). *Astrophysical Journal* 743 (dec 2011), 60.
- [93] HALGREN, THOMAS A. MMFF VI. MMFF94s option for energy minimization studies. *Journal of Computational Chemistry* 20 (may 1999), 720–729.

- [94] HARTMANN, L. Masses and mass distributions of protoplanetary disks. *Physica Scripta Volume T 130*, 1 (aug 2008).
- [95] HARTMANN, L. AND CALVET, N. AND GULLBRING, E. AND D’ALESSIO, P. Accretion and the Evolution of T Tauri Disks. *Astrophysical Journal 495* (mar 1998), 385–400.
- [96] HARTMANN, L. AND MACGREGOR, K. B. Protostellar mass and angular momentum loss. *Astrophysical Journal 259* (aug 1982), 180–192.
- [97] HARWIT, MARTIN. *Astrophysical concepts*, Fourth Edition Springer, 2006.
- [98] HENNEY, W. J. AND O’DELL, C. R. A Keck High-Resolution Spectroscopic Study of the Orion Nebula Proplyds. *Astronomical Journal 118* (nov 1999), 2350–2368.
- [99] HENNING, T. AND SEMENOV, D. The birth and death of organic molecules in protoplanetary disks. In *IAU Symposium* (oct 2008), Kwok, S. and Sanford, S., Ed., vol. 251 of *IAU Symposium*, pp. 89–98.
- [100] HILDEBRAND, R. H. The Determination of Cloud Masses and Dust Characteristics from Submillimetre Thermal Emission. *Quarterly Journal of the Royal Astronomical Society 24* (sep 1983), 267.
- [101] HILY-BLANT, P. AND UNGERETCHS, H. New control system for the IRAM 30m Study-Feasibility of New Observing Modes. *IRAM 30m report* (jun 2001).
- [102] HIRASHITA, H. AND NOZAWA, T. Synthesized grain size distribution in the interstellar medium. *Earth, Planets, and Space 65* (mar 2013), 183–192.
- [103] HODAPP, K.-W. A K’ imaging survey of molecular outflow sources. *Astrophysical Journal Supplement Series 94* (oct 1994), 615–649.
- [104] HOLLENBACH, D. AND SALPETER, E. E. Surface Recombination of Hydrogen Molecules. *Astrophysical Journal 163* (jan 1971), 155.
- [105] HOLLIS, J. M. AND LOVAS, F. J. AND JEWELL, P. R. Interstellar Glycolaldehyde: The First Sugar. *Astrophysical Journal Letters 540* (sep 2000), L107.
- [106] HORN, A. AND MØLLENDAL, H. AND SEKIGUCHI, O. AND UGGERUD, E. AND ROBERTS, H. AND HERBST, E. AND VIGGIANO, A. A. AND FRIDGEN, T. D. . The Gas-Phase Formation of Methyl Formate in Hot Molecular Cores. *Astrophysical Journal 611* (aug 2004), 605.
- [107] HORNEKÆR, L. AND BAURICHTER, A. AND PETRUNIN, V. V. AND FIELD, D. AND LUNTZ, A. C. Importance of Surface Morphology in Interstellar H₂ Formation. *Science 302* (dec 2003), 1943.
- [108] HUBBARD, J. S., VOECKS, G. E., HOBBY, G. L., FERRIS, J. P., WILLIAMS, E. A., NICODEM, D. E. Ultraviolet-gas phase and -photocatalytic synthesis from CO and NH₃. *Journal of Molecular Evolution 5* (1975), 223.

- [109] HUDGINS, D. M. AND BAUSCHLICHER, JR., C. W. AND ALLAMANDOLA, L. J. Variations in the Peak Position of the $6.2\ \mu\text{m}$ Interstellar Emission Feature: A Tracer of N in the Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Population. *Astrophysical Journal* 632 (oct 2005), 316–332.
- [110] IGEA, J. AND GLASSGOLD, A. E. X-Ray Ionization of the Disks of Young Stellar Objects. *Astrophysical Journal* 518 (jun 1999), 848–858.
- [111] IKEURA-SEKIGUCHI H., SAITO N., SEKIGUCHI T., SUZUKI I. H. Verification of NEXAFS assignments by a comparison of fragmentation between gaseous and condensed methyl formate. *Journal of Synchrotron Radiation* 8 (2001), 548.
- [112] IRVINE, W. M. ET AL. Observations of some oxygen-containing and sulfur-containing organic molecules in cold dark clouds. *Astrophysical Journal* 342 (jul 1989), 871.
- [113] ISELLA A. Interferometric observations of pre-main sequence disk. *Theses: Facolta di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali Università degli Studi di Milano* (2005).
- [114] ISHII, I. AND HITCHCOCK, A. P. A quantitative experimental study of the core excited electronic states of formamide, formic acid, and formyl fluoride. *Journal of Chemical Physics* 87 (jul 1987), 830.
- [115] ITO, K., HALL, R. I. E UKAI, M. Dissociative photoionization of H_2 and D_2 in the energy region of 25–45 eV. *Journal of Chemical Physics* 8449 (feb 1996), 104.
- [116] JACKSON, J. M. AND ARMSTRONG, J. T. AND BARRETT, A. H. . HNC0 in molecular clouds. *Astrophysical Journal* 280 (may 1984), 608–614.
- [117] JENKINS, R. X-ray fluorescence spectrometry. *2nd edn. John Wiley, Chichester* (1999).
- [118] JENNISKENS, P. AND BLAKE, D. F. AND WILSON, M. A. AND POHORILLE, A. High-Density Amorphous Ice, the Frost on Interstellar Grains. *Astrophysical Journal* 455 (jan 1995), 389.
- [119] JHEETA, S. AND PTASINSKA, S. AND SIVARAMAN, B. AND MASON, N. J. The irradiation of 1:1 mixture of ammonia:carbon dioxide ice at 30 K using 1 keV electrons. *Chemical Physics Letters* 543 (aug 2012), 208.
- [120] JONES, B. M. AND BENNETT, C. J. AND KAISER, R. I. Mechanistical Studies on the Production of Formamide (H_2NCHO) within Interstellar Ice Analogs. *Astrophysical Journal* 734 (jun 2011), 78.
- [121] KAHANE, C. AND CECCARELLI, C. AND FAURE, A. AND CAUX, E. Detection of Formamide, the Simplest but Crucial Amide, in a Solar-type Protostar. *Astrophysical Journal Letters* 763 (feb 2013), L38.
- [122] KASTNER, J. H. AND LI, J. AND VRTILEK, S. D. AND GATLEY, I. AND MERRILL, K. M. AND SOKER, N. On the Asymmetries of Extended X-Ray Emission from Planetary Nebulae. *Astrophysical Journal* 581 (dec 2002), 1225–1235.

- [123] KASTNER, J. H. AND ZUCKERMAN, B. AND WEINTRAUB, D. A. AND FORVEILLE, T. X-ray and molecular emission from the nearest region of recent star formation. *Science* 277 (1997), 67.
- [124] KATZ, N. AND FURMAN, I. AND BIHAM, O. AND PIRRONELLO, V. AND VIDALI, G. Molecular Hydrogen Formation on Astrophysically Relevant Surfaces. *Astrophysical Journal* 522 (sep 1999), 305.
- [125] KAWAGUCHI, K. AND KASAI, Y. AND ISHIKAWA, S.-I. AND OHISHI, M. AND KAIFU, N. AND AMANO, T. Detection of a new molecular ion HC_3NH^+ in TMC-1. *Astrophysical Journal Letters* 420 (jan 1994), L95–L97.
- [126] KAWAGUCHI, K. ET AL. Observations of cumulene carbenes, H_2CCCC and H_2CCC , in TMC-1. *Publications of the Astronomical Society of Japan* 43 (aug 1991), 607–619.
- [127] KAWAGUCHI, K. ET AL. Detection of HNCCC in TMC-1. *Astrophysical Journal Letters* 396 (sep 1992), L49–L51.
- [128] KNIGHT, J. S. AND FREEMAN, C. G. AND MCEWAN, M. J. AND SMITH, S. C. AND ADAMS, N. G. Production and loss of HC_3N in interstellar clouds - Some relevant laboratory measurements. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 219 (mar 1986), 89–94.
- [129] KOENIGL, A. AND RUDEN, S. P. Origin of outflows and winds. *Protostars and Planets III* (1993), 641–687.
- [130] KOSSMANN H., SCHWARZKOPF O., KÄMMERLING B., SCHMIDT V. Unexpected behaviour of double photoionization in H_2 . *Physical Review Letters* 63 (nov 1989), 2040.
- [131] KRAMER, C. Calibration of spectral line data at the IRAM 30m radio telescope. *Report: Instituto de Radioastronomía Milimétrica. Avenida Divina Pastoral 7, Núcleo Central 18012, Granada-España 2.1* (January 1997).
- [132] KRAMER, CARSTEN. Millimeter Calibration. *Lecture IRAM summerschool* (Sep 2013).
- [133] KUAN, Y.-J. AND SNYDER, L. E. Three Millimeter Molecular Line Observations of Sagittarius B2. II. High-Resolution Studies of C^{18}O , HNCO , NH_2CHO , and HCOOCH_3 . *Astrophysical Journal* 470 (oct 1996), 981.
- [134] KUAN, Y.-J., YAN, C.-H., CHARNLEY, S. B., KISIEL, Z., EHRENFREUND, P. E HUANG, H.-C. A search for interstellar pyrimidine. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 345 (oct 2003), 650–656.
- [135] KWOK, S. AND CHONG, S.-N. AND HSIA, C.-H. AND ZHANG, Y. AND KONING, N. Discovery of a Multipolar Structure with an Equatorial disk in NGC 6072. *Astrophysical Journal* 708 (jan 2010), 93.

- [136] LADA, C. J. Star formation - From OB associations to protostars. In *Star Forming Regions* (1987), Peimbert, M. and Jugaku, J., Ed., vol. 115 of *IAU Symposium*, pp. 1–17.
- [137] LADA, C. J. AND WILKING, B. A. The nature of the embedded population in the Rho Ophiuchi dark cloud - Mid-infrared observations. *Astrophysical Journal* 287 (dec 1984), 610–621.
- [138] LADISLAS WIZA, J. Microchannel plate detectors. *Nuclear Instruments and Methods* 162 (jun 1979), 587.
- [139] LE BOURLLOT, J. AND LE PETIT, F. AND PINTO, C. AND ROUEFF, E. AND ROY, F. Surface chemistry in the interstellar medium. I. H₂ formation by Langmuir-Hinshelwood and Eley-Rideal mechanisms. *Astronomy and Astrophysics* 541 (may 2012), A76.
- [140] LEE, S.-H. Photodissociation dynamics of methyl formate at 193.3 nm: Branching ratios, kinetic-energy distributions, and angular anisotropies of products. *Journal of Chemical Physics* 129 (2008), 194304.
- [141] LEFLOCH, B. AND CERNICHARO, J. AND PACHECO, S. AND CECCARELLI, C. . Shocked water in the Cepheus E protostellar outflow. *Astronomy and Astrophysics* 527 (mar 2011), L3.
- [142] LEFLOCH, B. AND EISLOEFFEL, J. AND LAZAREFF, B. The remarkable Class 0 source CEP E. *Astronomy and Astrophysics* 313 (sep 1996), L17–L20.
- [143] LEFLOCH, B. ET AL. The CHESSE Survey of the L1157-B1 Shock Region: CO Spectral Signatures of Jet-driven Bow Shocks. *Astrophysical Journal Letters* 757 (oct 2012), L25.
- [144] MACHIDA, M. N. AND HOSOKAWA, T. Evolution of protostellar outflow around low-mass protostar. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 431 (may 2013), 1719–1744.
- [145] MADLENER, D. AND WOLF, S. AND DUTREY, A. AND GUILLOTEAU, S. The circumstellar disk of HH 30. Searching for signs of disk evolution with multi-wavelength modeling. *Astronomy and Astrophysics* 543 (jul 2012), A81.
- [146] MANDELL, A. M. AND BAST, J. AND VAN DISHOECK, E. F. AND BLAKE, G. A. AND SALYK, C. AND MUMMA, M. J. AND VILLANUEVA, G. . First Detection of Near-infrared Line Emission from Organics in Young Circumstellar Disks. *Astrophysical Journal* 747 (mar 2012), 92.
- [147] MARCELINO, N. AND CERNICHARO, J. AND TERCERO, B. AND ROUEFF, E. Discovery of Fulminic Acid, HCNO, in Dark Clouds. *Astrophysical Journal Letters* 690 (jan 2009), L27.
- [148] MARET, S. Astrochem: Documentation manual for Astrochem version 0.5. *Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble* (October 2012).

- [149] MARET, S. ET AL. The H₂CO abundance in the inner warm regions of low mass protostellar envelopes. *Astronomy and Astrophysics* 416 (mar 2004), 577.
- [150] MARGULÈS, L. ET AL. Rotational Spectrum and Tentative Detection of DCOOCH₃-Methyl Formate in Orion. *Astrophysical Journal* 714 (may 2010), 1120.
- [151] MARQUES, S. R., ONISTO, H. J. AND TAVARES P. F. Single-bunch injection system for the LNLS booster injection. *Proceedings of the 2003 Particle Accelerator Conference C030512* (2003), 3279.
- [152] MARTÍN, S. AND REQUENA-TORRES, M. A. AND MARTÍN-PINTADO, J. AND MAUERSBERGER, R. Tracing Shocks and Photodissociation in the Galactic Center Region. *Astrophysical Journal* 678 (may 2008), 245–254.
- [153] MARTINS, Z. AND BOTTA, O. AND FOGEL, M. L. AND SEPHTON, M. A. AND GLAVIN, D. P. AND WATSON, J. S. AND DWORKIN, J. P. AND SCHWARTZ, A. W. AND EHRENFREUND, P. Extraterrestrial nucleobases in the Murchison meteorite. *Earth and Planetary Science Letters* 270 (jun 2008), 130–136.
- [154] MAZYAR, O. A. AND BAER, T. Isomerization and Dissociation in Competition: The Two-Component Dissociation Rates of Energy Selected Methyl Formate Ions. *Journal of Physical Chemistry A* 102 (mar 1998), 1682.
- [155] MCCABE, C. AND DUCHÊNE, G. AND GHEZ, A. M. The First Detection of Spatially Resolved Mid-Infrared Scattered Light from a Protoplanetary Disk. *Astrophysical Journal Letters* 588 (may 2003), L113–L116.
- [156] MCELROY, D. AND WALSH, C. AND MARKWICK, A. J. AND CORDINER, M. A. AND SMITH, K. AND MILLAR, T. J. The UMIST database for astrochemistry 2012. *Astronomy and Astrophysics* 550 (feb 2013), A36.
- [157] MEHRINGER, D. M. AND SNYDER, L. E. AND MIAO, Y. AND LOVAS, F. J. Detection and Confirmation of Interstellar Acetic Acid. *Astrophysical Journal Letters* 480 (may 1997), L71.
- [158] MEIJERINK, R. AND ARESU, G. AND KAMP, I. AND SPAANS, M. AND THI, W.-F. AND WOITKE, P. Far-ultraviolet and X-ray irradiated protoplanetary disks: a grid of models. I. The disk structure. *Astronomy and Astrophysics* 547 (nov 2012), A68.
- [159] MENDOZA, E. AND ALMEIDA, G. C. AND ANDRADE, D. P. P. AND LUNA, H. AND WOLFF, W. AND ROCCO, M. L. M. AND BOECHAT-ROBERTY, H. M. X-ray photodesorption and proton destruction in protoplanetary discs: pyrimidine. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 433 (aug 2013), 3440–3452.
- [160] MENDOZA, E. AND LEFLOCH, B. AND LÓPEZ-SEPULCRE, A. AND CECCARELLI, C. AND CODELLA, C. AND BOECHAT-ROBERTY, H. M. AND BACHILLER, R. Molecules with a peptide link in protostellar shocks: a comprehensive study of L1157. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 445 (nov 2014), 151–161.

- [161] MENDOZA, E. F. AND ALMEIDA, G. AND WOLFF, W. AND ANDRADE, D. P. P. AND ROCCO, M. L. M. AND BOECHAT-ROBERTY, H. M. Ionization and Desorption of Molecule Ice Stimulated by X-Rays in Circumstellar Envelopes. *Astronomical Society of the Pacific Conference Series. Proceedings, Circumstellar Dynamics at High Resolution 464* (dec 2012), 361.
- [162] MIKAMI, H. AND UMEMOTO, T. AND YAMAMOTO, S. AND SAITO, S. . Detection of SiO emission in the L1157 dark cloud. *Astrophysical Journal Letters 392* (jun 1992), L87–L90.
- [163] MILES, R. AND FAILLACE, G. Liquid-phase processes and outbursts of comets 1P/Halley, 17P/Holmes and 29P/Schwassmann-Wachmann. *EPSC-DPS Joint Meeting 2011* (oct 2011), 279.
- [164] MING-FU L., YURI, D., CHIEN-MING, T., ALEXANDER, M., SHENG, LIN., YUAN T. L., CHI-KUNG N., TAKAGI, N., FUKUZAWA, K., OSAMURA, Y., SCHAEFER H. F. Photodissociation dynamics of pyrimidine. *Journal of Chemical Physics 124* (2006), 084303–1.
- [165] MIOTELLO, A. AND ROBERTO, M. AND POTENZA, M. A. C. AND RICCI, L. Evidence of Photoevaporation and Spatial Variation of Grain Sizes in the Orion 114-426 Protoplanetary Disk. *Astrophysical Journal 757* (sep 2012), 78.
- [166] MITCHELL, G. F. AND HUNTRESS, JR., W. T. AND PRASAD, S. S. Interstellar synthesis of the cyanopolynes and related molecules. *Astrophysical Journal 233* (oct 1979), 102–108.
- [167] MITCHELL, J. B. The dissociative recombination of molecular ions. *Physics Reports (Review section of Physics Letters) 186(5)* (1990), 215.
- [168] MODICA, P. AND PALUMBO, M. E. Formation of methyl formate after cosmic ion irradiation of icy grain mantles. *Astronomy and Astrophysics 519* (sep 2010), A22.
- [169] MORO-MARTÍN, A. AND NORIEGA-CRESPO, A. AND MOLINARI, S. AND TESTI, L. AND CERNICCHARO, J. AND SARGENT, A. Infrared and Millimetric Study of the Young Outflow Cepheus E. *Astrophysical Journal 555* (jul 2001), 146–159.
- [170] MOTIYENKO, R. A. AND TERCERO, B. AND CERNICCHARO, J. AND MARGULÈS, L. Rotational spectrum of formamide up to 1 THz and first ISM detection of its ν_{12} vibrational state. *Astronomy and Astrophysics 548* (dec 2012), A71.
- [171] NATTA, A. AND TESTI, L. AND NERI, R. AND SHEPHERD, D. S. AND WILNER, D. J. A search for evolved dust in Herbig Ae stars. *Astronomy and Astrophysics 416* (mar 2004), 179–186.
- [172] NISHIMURA, T. AND ZHA, Q. AND MEISELS, G. G. Unimolecular dissociation of energy-selected methyl formate ion. *Journal of Chemical Physics 87* (oct 1987), 4589–4597.
- [173] NISINI, B. AND CODELLA, C. AND GIANNINI, T. AND SANTIAGO GARCIA, J. AND RICHER, J. S. AND BACHILLER, R. AND TAFALLA, M. Warm SiO gas in

- molecular bullets associated with protostellar outflows. *Astronomy and Astrophysics* 462 (jan 2007), 163–172.
- [174] NISINI, B. ET AL. Water cooling of shocks in protostellar outflows. Herschel-PACS map of L1157. *Astronomy and Astrophysics* 518 (jul 2010), L120.
- [175] NORIEGA-CRESPO, A. AND MORO-MARTIN, A. AND CAREY, S. AND MORRIS, P. W. AND PADGETT, D. L. AND LATTE, W. B. AND MUZEROLLE, J. Is the Cepheus E Outflow Driven by a Class 0 Protostar? *Astrophysical Journal Supplement Series* 154 (sep 2004), 402–407.
- [176] NUEVO, M. AND MILAM, S. N. AND SANDFORD, S. A. Nucleobases and Prebiotic Molecules in Organic Residues Produced from the Ultraviolet Photo-Irradiation of Pyrimidine in NH_3 and $\text{H}_2\text{O}+\text{NH}_3$ Ices. *Astrobiology* 12 (apr 2012), 295–314.
- [177] NUMMELIN, A. ET AL. A Three-Position Spectral Line Survey of Sagittarius B2 between 218 and 263 GHz. II. Data Analysis. *Astrophysical Journal Supplement Series* 128 (may 2000), 213.
- [178] ÖBERG, K. I. AND QI, C. AND WILNER, D. J. AND ANDREWS, S. M. The Ionization Fraction in the DM Tau Protoplanetary Disk. *Astrophysical Journal* 743 (dec 2011), 152.
- [179] OCCHIOGROSSO, A. AND VITI, S. AND MODICA, P. AND PALUMBO, M. E. A study of methyl formate in astrochemical environments. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 418 (dec 2011), 1923.
- [180] OFFNER, S. S. R. AND ARCE, H. G. Investigations of Protostellar Outflow Launching and Gas Entrainment: Hydrodynamic Simulations and Molecular Emission. *Astrophysical Journal* 784 (mar 2014), 61.
- [181] OLIVEIRA, I. AND OLOFSSON, J. AND PONTOPPIDAN, K. M. AND VAN DISHOECK, E. F. AND AUGEREAU, J.-C. AND MERÍN, B. On the Evolution of Dust Mineralogy, from Protoplanetary Disks to Planetary Systems. *Astrophysical Journal* 734 (jun 2011), 51.
- [182] OWEN, J. E. AND ERCOLANO, B. AND CLARKE, C. J. AND ALEXANDER, R. D. Radiation-hydrodynamic models of X-ray and EUV photoevaporating protoplanetary discs. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 401 (jan 2010), 1415–1428.
- [183] PARDO, J. R. AND CERNICHARO, J. AND GOICOECHEA, J. R. Observational Evidence of the Formation of Cyanopolynes in CRL 618 through the Polymerization of HCN. *Astrophysical Journal* 628 (jul 2005), 275.
- [184] PARDO, J. R., CERNICHARO, J., AND SERABYN, E. Atmospheric Transmission at Microwaves (ATM): An Improved Model for mm/submm applications. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 49/12 (2001), 1683.
- [185] PARTHA P. BERA, TIMOTHY J. LEE, AND HENRY F. SCHAEFER. Are isomers of the vinyl cyanide ion missing links for interstellar pyrimidine formation? *Journal of Chemical Physics* 131 (2009), 074303–1.

- [186] PEETERS, Z. AND BOTTA, O. AND CHARNLEY, S. B. AND KISIEL, Z. AND KUAN, Y.-J. AND EHRENFREUND, P. Formation and photostability of N-heterocycles in space. I. The effect of nitrogen on the photostability of small aromatic molecules. *Astronomy and Astrophysics* 433 (apr 2005), 583–590.
- [187] PETRIE, S. AND MILLAR, T. J. AND MARKWICK, A. J. NCCN in TMC-1 and IRC+10216. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 341 (may 2003), 609–616.
- [188] PETY, C., BARDEAU, S., REYNIER, E. Comparison of ATM versions: Impact on the calibration of IRAM instruments. *Report: IRAM Memo 2009-5* (May 2009).
- [189] PILLING, S., DE SOUZA, S, BOECHAT-ROBERTY, H. Fotoionização e fotodissociação de ácidos e álcoois em regiões de formação estelar. *Tese de doutorado. Instituto de Química (UFRJ)* (fev 2006).
- [190] PIRRONELLO, V. AND LIU, C. AND ROSER, J. E. AND VIDALI, G. Measurements of molecular hydrogen formation on carbonaceous grains. *Astronomy and Astrophysics* 344 (apr 1999), 681.
- [191] PODIO, L. AND LEFLOCH, B. AND CECCARELLI, C. AND CODELLA, C. AND BACHILLER, R. Molecular ions in the protostellar shock L1157-B1. *Astronomy and Astrophysics* 565 (may 2014), A64.
- [192] PONTOPPIDAN, K. M. AND SALYK, C. AND BLAKE, G. A. AND MEIJERINK, R. AND CARR, J. S. AND NAJITA, J. A Spitzer Survey of Mid-infrared Molecular Emission from Protoplanetary Disks. I. Detection Rates. *Astrophysical Journal* 720 (sep 2010), 887–903.
- [193] RAUNIER, S. AND CHIAVASSA, T. AND DUVERNAY, F. AND BORGET, F. AND AYCARD, J. P. AND DARTOIS, E. AND D’HENDECOURT, L. Tentative identification of urea and formamide in ISO-SWS infrared spectra of interstellar ices. *Astronomy and Astrophysics* 416 (mar 2004), 165.
- [194] RAWLINGS, J. M. C. AND WILLIAMS, D. A. AND VITI, S. AND CECCHIPESTELLINI, C. AND DULEY, W. W. Episodic explosions in interstellar ices. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 430 (mar 2013), 264.
- [195] REBULL, L. M. ET AL. Circumstellar Disk Candidates Identified in NGC 2264. *Astronomical Journal* 123 (mar 2002), 1528–1547.
- [196] RICCA, A. AND BAUSCHLICHER, C. W. AND BAKES, E. L. O. A Computational Study of the Mechanisms for the Incorporation of a Nitrogen Atom into Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Titan Haze. *Icarus* 154 (dec 2001), 516–521.
- [197] RICCI, L. AND ROBERTO, M. AND SODERBLOM, D. R. The HST/ACS Atlas of Protoplanetary Disks in the Great Orion Nebula. *ArXiv e-prints* (aug 2008).
- [198] RUBIN, R. H. AND SWENSON, JR., G. W. AND BENSON, R. C. AND TIGELAAR, H. L. AND FLYGARE, W. H. Microwave Detection of Interstellar Formamide. *Astrophysical Journal Letters* 169 (oct 1971), L39.

- [199] SAKAI, N. AND SAKAI, T. AND YAMAMOTO, S. Methyl Formate in the NGC 2264 IRS 1 Region. *Astrophysical Journal* 660 (may 2007), 363.
- [200] SALADINO, R. AND CRESTINI, C. AND PINO, S. AND COSTANZO, G. AND DI MAURO, E. Formamide and the origin of life. *Physics of Life Reviews* 9 (mar 2012), 84.
- [201] SANTANGELO, G. ET AL. Herschel-PACS observations of shocked gas associated with the jets of L1448 and L1157. *Astronomy and Astrophysics* 557 (sep 2013), A22.
- [202] SARGENT, A. I. Molecular clouds and star formation. I - Observations of the Cepheus OB3 molecular cloud. *Astrophysical Journal* 218 (dec 1977), 736–748.
- [203] SCHWELL, M. AND JOCHIMS, H.-W. AND BAUMGÄRTEL, H. AND LEACH, S. VUV photophysics and dissociative photoionization of pyrimidine, purine, imidazole and benzimidazole in the 7 - 18 eV photon energy range. *Chemical Physics* 353 (nov 2008), 145–162.
- [204] SELRIGUEHI T., SEKIGUCHI H. L., OBI K., TANAKA K. Comparison between Electron Yield, PSD Ion Yield, and Surface Pipico Yield in Near C and O K-Edge XAFS in Condensed Methyl Formate-D. *Proceedings of the 9th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure C2* (apr 1997), 505.
- [205] SENENT, M. L. AND HOCHLAF, M. Ab Initio Characterization of C_4^- , C_4H , and C_4H^- . *Astrophysical Journal* 708 (jan 2010), 1452–1458.
- [206] SHAKURA, N. I. AND SUNYAEV, R. A. Black holes in binary systems. Observational appearance. *Astronomy and Astrophysics* 24 (1973), 337–355.
- [207] SHIAO, Y.-S. J. AND LOONEY, L. W. AND REMIJAN, A. J. AND SNYDER, L. E. AND FRIEDEL, D. N. First Acetic Acid Survey with CARMA in Hot Molecular Cores. *Astrophysical Journal* 716 (jun 2010), 286.
- [208] SNELL, R. L. AND SCHLOERB, F. P. AND YOUNG, J. S. AND HJALMARSON, A. AND FRIBERG, P. Observations of HC_3N , HC_5N , and HC_7N in molecular clouds. *Astrophysical Journal* 244 (feb 1981), 45.
- [209] SNYDER, L. E. AND BUHL, D. AND ZUCKERMAN, B. AND PALMER, P. . Microwave Detection of Interstellar Formaldehyde. *Physical Review Letters* 22 (mar 1969), 679–681.
- [210] STAHLER, S. W., AND PALLA, F. The formation of stars. F. WILEY-VCH, 2004.
- [211] STÖHR, JOACHIM. NEXAFS Spectroscopy (Springer Series in Surface Sciences). *Springer-Verlag* (June 1996).
- [212] SUTTON, E. C. AND PENG, R. AND DANCHI, W. C. AND JAMINET, P. A. AND SANDELL, G. AND RUSSELL, A. P. G. The distribution of molecules in the core of OMC-1. *Astrophysical Journal Supplement Series* 97 (apr 1995), 455.

- [213] SUZUKI, H. AND YAMAMOTO, S. AND OHISHI, M. AND KAIFU, N. AND ISHIKAWA, S.-I. AND HIRAHARA, Y. AND TAKANO, S. A survey of CCS, HC₃N, HC₅N, and NH₃ toward dark cloud cores and their production chemistry. *Astrophysical Journal* 392 (jun 1992), 551.
- [214] SWINGS, P. AND ROSENFELD, L. Considerations Regarding Interstellar Molecules. *Astrophysical Journal* 86 (nov 1937), 483–486.
- [215] TACHIKAWA, H. AND IYAMA, T. AND FUKUZUMI, T. Decomposition dynamics of interstellar HCNH: Ab-initio MO and RRKM studies. *Astronomy and Astrophysics* 397 (jan 2003), 1–6.
- [216] TAFALLA, M. AND BACHILLER, R. Ammonia emission from bow shocks in the L1157 outflow. *Astrophysical Journal Letters* 443 (apr 1995), L37–L40.
- [217] TAKAGI, N. AND FUKUZAWA, K. AND OSAMURA, Y. AND SCHAEFER, III, H. F. Ion-Molecule Reactions Producing HC₃NH⁺ in Interstellar Space: Forbiddenness of the Reaction between Cyclic C₃H₃⁺ and the N Atom. *Astrophysical Journal* 525 (nov 1999), 791–798.
- [218] TAKAHASHI, J. AND MASUDA, K. AND NAGAOKA, M. The formation mechanism of molecular hydrogen on icy mantles of interstellar dust. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 306 (jun 1999), 22.
- [219] TAKAMI, M. ET AL. High-contrast Near-infrared Imaging Polarimetry of the Protoplanetary Disk around RY TAU. *Astrophysical Journal* 772 (aug 2013), 145.
- [220] THI, W.-F. AND VAN ZADELHOFF, G.-J. AND VAN DISHOECK, E. F. Organic molecules in protoplanetary disks around T Tauri and Herbig Ae stars. *Astronomy and Astrophysics* 425 (oct 2004), 955–972.
- [221] THORWIRTH, S. AND WYROWSKI, F. AND SCHILKE, P. AND MENTEN, K. M. AND BRÜNKEN, S. AND MÜLLER, H. S. P. AND WINNEWISSER, G. Detection of HCN Direct l-Type Transitions Probing Hot Molecular Gas in the Proto-Planetary Nebula CRL 618. *Astrophysical Journal* 586 (mar 2003), 338–343.
- [222] TIELENS, A. G. G. M. The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium. *Cambridge, UK: Cambridge University Press. First published in print format* (2005).
- [223] TIELENS, A. G. G. M., ALEMAN, I. ET AL. Laboratory investigation of PAH formation and destruction in the circumstellar outflows of carbons stars. *AstroPAH A Newsletter on Astronomical PAHs issue 11* (sep 2014).
- [224] UMEMOTO, T. AND IWATA, T. AND FUKUI, Y. AND MIKAMI, H. AND YAMAMOTO, S. AND KAMEYA, O. AND HIRANO, N. The outflow in the L1157 dark cloud - Evidence for shock heating of the interacting gas. *Astrophysical Journal, Part 2 - Letters* 392 (jun 1992), L83–L86.
- [225] VALL-LLOSERA, G., CORENO, M., ERMAN, P., HUELS, M. A., JAKUBOWSKA, K., KIVIMÄKI, A., RACHLEW, E., AND STANKIEWICZ, M. VUV photoionisation of free azabenzenes. *International Journal of Mass Spectrometry* 275 (aug 2008), 55–63.

- [226] VAN DER TAK, F. F. S. AND BLACK, J. H. AND SCHÖIER, F. L. AND JANSEN, D. J. AND VAN DISHOECK, E. F. A computer program for fast non-LTE analysis of interstellar line spectra. With diagnostic plots to interpret observed line intensity ratios. *Astronomy and Astrophysics* 468 (jun 2007), 627.
- [227] VAN DISHOECK, E. F. AND BLAKE, G. A. AND JANSEN, D. J. AND GROESBECK, T. D. Molecular Abundances and Low-Mass Star Formation. II. Organic and Deuterated Species toward IRAS 16293-2422. *Astrophysical Journal* 447 (jul 1995), 760.
- [228] VAN RAALTE, D., HARRISON, A. G. Ionization and dissociation of formate esters by electron impact. *Can. J. Chem* 41 (1963), 2054.
- [229] VELUSAMY, T. AND LANGER, W. D. AND KUMAR, M. S. N. AND GRAVE, J. M. C. Jets and Wide-angle Outflows in Cepheus E: New Evidence from Spitzer. *Astrophysical Journal* 741 (nov 2011), 60.
- [230] WAKELAM, V. AND CUPPEN, H. M. AND HERBST, E. Astrochemistry: Synthesis and Modelling. *ArXiv e-prints* (sep 2013).
- [231] WALSH, C. AND MILLAR, T. J. AND NOMURA, H. Chemical Processes in Protoplanetary Disks. *Astrophysical Journal* 722 (oct 2010), 1607–1623.
- [232] WALSH, C. AND NOMURA, H. AND MILLAR, T. J. AND AIKAWA, Y. Chemical Processes in Protoplanetary Disks. II. On the Importance of Photochemistry and X-Ray Ionization. *Astrophysical Journal* 747 (mar 2012), 114.
- [233] WANG, J. AND YANG, B. AND COOL, T. A. AND HANSEN, N. Absolute cross-sections for dissociative photoionization of some small esters. *International Journal of Mass Spectrometry* 292 (may 2010), 14.
- [234] WATSON, W. D. Gas phase reactions in astrophysics. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 16 (1978), 585.
- [235] WEINGARTNER, J. C. AND DRAINE, B. T. Photoelectric Emission from Interstellar Dust: Grain Charging and Gas Heating. *Astrophysical Journal Supplement Series* 134 (jun 2001), 263.
- [236] WEINREB, S., BARRETT, A. H., MEEKS, M. L., AND HENRY, J. C. Radio Observations of OH in the Interstellar Medium. *Nature* 200 (nov 1963), 829.
- [237] WEINTRAUB, D. A. AND KASTNER, J. H. AND BARY, J. S. Detection of Quiescent Molecular Hydrogen Gas in the Circumstellar Disk of a Classical T Tauri Star. *Astrophysical Journal* 541 (oct 2000), 767–771.
- [238] WHITE, R. J. AND BASRI, G. Very Low Mass Stars and Brown Dwarfs in Taurus-Auriga. *Astrophysical Journal* 582 (jan 2003), 1109–1122.
- [239] WICKRAMASINGHE, J. T. AND WICKRAMASINGHE, N. C. AND WALLIS, M. K. Liquid water and organics in Comets: implications for exobiology. *International Journal of Astrobiology* 8 (oct 2009), 281.

- [240] WILLIAMS, J. P. AND CIEZA, L. A. Protoplanetary Disks and Their Evolution. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 49 (sep 2011), 67–117.
- [241] WILMS, J. AND ALLEN, A. AND MCCRAY, R. On the Absorption of X-Rays in the Interstellar Medium. *Astrophysical Journal* 542 (oct 2000), 914.
- [242] WILSON, T. L. AND ROHLFS, K. AND HÜTTEMEISTER, S. Tools of Radio Astronomy. 5th ed. Springer-Verlag, 2009 (2009).
- [243] WINNEWISSER, G. AND WALMSLEY, C. M. The detection of HC₅N and HC₇N in IRC +10216,. *Astronomy and Astrophysics* 7 (dec 1978), L37–L39.
- [244] WOLF, S. AND PADGETT, D. L. AND STAPELFELDT, K. R. The Circumstellar Disk of the Butterfly Star in Taurus. *Astrophysical Journal* 588 (may 2003), 373.
- [245] WOOD, K. AND WOLFF, M. J. AND BJORKMAN, J. E. AND WHITNEY, B. The Spectral Energy Distribution of HH 30 IRS: Constraining the Circumstellar Dust Size Distribution. *Astrophysical Journal* 564 (jan 2002), 887.
- [246] WOODALL, J. AND AGÚNDEZ, M. AND MARKWICK-KEMPER, A. J. AND MILLAR, T. J. The UMIST database for astrochemistry 2006. *Astronomy and Astrophysics* 466 (may 2007), 1197–1204.
- [247] WOODWARD, C. E. AND KELLEY, M. S. AND BOCKELÉE-MORVAN, D. AND GEHRZ, R. D. Water in Comet C/2003 K4 (LINEAR) with Spitzer. *Astrophysical Journal* 671 (dec 2007), 1065.
- [248] YAN, M. AND SADEGHPOUR, H. R. AND DALGARNO, A. Photoionization Cross Sections of He and H₂. *Astrophysical Journal* 496 (mar 1998), 1044.