



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

IARA FRANGIOTTI MANTOVANI

**PROBABILIDADES DE EMISSÃO ESPONTÂNEAS, FORÇAS  
DE OSCILADOR E TEMPOS DE VIDA RADIATIVOS DE 9  
ESPÉCIES MOLECULARES DE INTERESSE EM MEIOS  
ASTROFÍSICOS**

**IARA FRANGIOTTI MANTOVANI**

**PROBABILIDADES DE EMISSÃO ESPONTÂNEAS, FORÇAS  
DE OSCILADOR E TEMPOS DE VIDA RADIATIVOS DE 9  
ESPÉCIES MOLECULARES DE INTERESSE EM MEIOS  
ASTROFÍSICOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Física, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni  
Co-orientador: Prof. Dr. Gilberto Carlos Sanzovo

Londrina  
2007

**IARA FRANGIOTTI MANTOVANI**

**PROBABILIDADES DE EMISSÃO ESPONTÂNEAS, FORÇAS  
DE OSCILADOR E TEMPOS DE VIDA RADIATIVOS DE 9  
ESPÉCIES MOLECULARES DE INTERESSE EM MEIOS  
ASTROFÍSICOS**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Gilberto Carlos Sanzovo (Co-orientador/ UEL)

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Rute Helena Trevisan (UEL)

---

Prof. Dr. Amaury A. de Almeida (IAG/ USP)

Londrina, 16 de Fevereiro de 2007.

## **DEDICATÓRIA**

Aos queridos Eloisa e Luiz...

## **AGRADECIMENTOS**

*Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni, que gentilmente aceitou a orientação deste Trabalho.*

*Ao Prof. Dr. Gilberto Carlos Sanzovo, que efetivamente me orientou, por todo tempo e paciência disponibilizados nestes dois anos.*

*Aos meus pais, irmão e familiares, pela confiança, apoio, incentivo e afeto.*

*Ao Anderson, pela ajuda, incentivo, compreensão e carinho.*

*A todo pessoal do laboratório de Astrofísica, em especial ao Maurício, pelas horas perdidas em discussões e companheirismo.*

Este Trabalho foi realizado com suporte financeiro e material da CAPES  
(Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e da Universidade  
Estadual de Londrina

MANTOVANI, Iara Grangiotti. **Probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radioativos de 9 espécies moleculares de interesse em meios astrofísicos**. 2007. 119f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2007.

## RESUMO

Neste Trabalho, usando constantes espectroscópicas rotacionais e vibracionais disponíveis na Literatura, nós aplicamos a “técnica de retorno” de Klein-Dunham (Jarman & McCalum, 1970) para obter os fatores de Franck-Condon e respectivos r-centróides das principais bandas moleculares em transições eletrônicas de 9 espécies moleculares diatômicas. Com esses parâmetros, nós obtivemos as probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e, conseqüentemente, tempos de vida radiativos. Essas espécies moleculares participam de processos químicos relevantes para a compreensão das condições físicas reinantes no Meio Interestelar bem como em atmosferas de estrelas frias, no Sol e em cometas, como relacionado abaixo.

Espécie Molecular	Sistema Eletrônico	Região Espectral	Principais Fontes Astrofísicas
CH	A – X	4314Å	MI, Sol (fotosfera e manchas), cometas, espectros de estrelas frias
	B – X	3889Å	
	C – X	3335,481Å	
CN	A – X	10925Å	MI, Sol (fotosfera e manchas), cometas, espectros de estrelas frias
	B – X	3883Å	
CO	A – X	1478Å	MI, Sol (fotosfera e manchas), cometas, espectros de estrelas frias
CS	A – X	2576Å	MI, Sol, cometas, espectros de estrelas frias
NO	A – X	2200Å	MI, cometas, espectros de estrelas frias
SiO	A – X	2487Å	MI, Sol, cometas, espectros de estrelas frias
	E – X	3650-3200Å	
OH	A – X	3064Å	MI, Sol (fotosfera e manchas), cometas, espectros de estrelas frias
NH	A – X	3360Å	MI, Sol (fotosfera e manchas), cometas, espectros de estrelas frias
NS	C – X	2317Å	MI, cometas, espectros de estrelas frias

**Palavras-chave:** Astrofísica. Nebulosas planetárias. Espécies moleculares (Astrofísica). Estrutura eletrônica.

## ABSTRACT

In this work, using vibrational and rotational spectroscopic constants formed in literature, we apply the Klein-Dunham technique (Jarmain & McCallum, 1970), to calculate vibrational wave functions and related quantities such as Franck-Condon factors and r-centroids for the main molecular bands in electronic transitions of 9 diatomic species. With this information we obtained the spontaneous emission probabilities, oscillator strengths, and consequently, radiative lifetimes. These molecular species take part in major chemical processes for the understanding of the physical conditions prevailing in Interstellar Medium, as well as, in atmosphere of cold stars, the Sun, and in comets, as shown below.

Molecular Species	Electronic System	Spectral Region	Main Astrophysical Sources
CH	A – X	4314Å	IM, Sun (photosphere and spots), comets, spectra of cold stars
	B – X	3889Å	
	C – X	3335,481Å	
CN	A – X	10925Å	IM, Sun (photosphere and spots), comets, spectra of cold stars
	B – X	3883Å	
CO	A – X	1478Å	IM, Sun (photosphere and spots), comets, spectra of cold stars
CS	A – X	2576Å	IM, Sun, comets, spectra of cold stars
NO	A – X	2200Å	IM, comets, spectra of cold stars
SiO	A – X	2487Å	IM, Sun, comets, spectra of cold stars
	E – X	3650-3200Å	
OH	A – X	3064Å	IM, Sun (photosphere and spots), comets, spectra of cold stars
NH	A – X	3360Å	IM, Sun (photosphere and spots), comets, spectra of cold stars
NS	C – X	2317Å	IM, comets, spectra of cold stars

**Keywords:** Astrophysics. Planetary nebulae. Electronic structure.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b>	– Constantes espectroscopias utilizadas .....	43
<b>Tabela 4.1</b>	– Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos do sistema (A – X) do radical CH.....	52
<b>Tabela 4.2</b>	– Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos do sistema (B – X) do radical CH.....	53
<b>Tabela 4.3</b>	– Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos do sistema (C- X) do radical CH .....	54
<b>Tabela 4.4</b>	– Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos do sistema eletrônico (A – X) do radical CN (sistema vermelho).....	59
<b>Tabela 4.5</b>	– Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos do sistema eletrônico (B – X)do radical CN (sistema violeta) .....	61
<b>Tabela 4.6</b>	– Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos para o quarto sistema positivo (A- X) do radical CO .....	66
<b>Tabela 4.7</b>	– Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos do sistema eletrônico (A – X) do radical CS .....	71
<b>Tabela 4.8</b>	– Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos do sistema eletrônico (A – X) do radical NO.....	75

<b>Tabela 4.9</b> – Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos do sistema eletrônico (A – X) do radical SiO .....	80
<b>Tabela 4.10</b> – Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos do sistema eletrônico (E – X) do radical SiO .....	82
<b>Tabela 4.11</b> – Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos do sistema eletrônico (A – X) do radical OH.....	87
<b>Tabela 4.12</b> – Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos do sistema eletrônico (A – X) do radical NH.....	93
<b>Tabela 4.13</b> – Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos do sistema eletrônico (C – X) do radical NS .....	98
<b>Tabela 4.14</b> – Resumo dos nossos principais resultados para as forças de oscilador e tempos de vida radioativos .....	100

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** – Curvas de energia potencial apresentando alguns níveis vibracionais e rotacionais, para os estados eletrônicos fundamentais (X) e excitado (A) de uma espécie molecular .....30
- Figura 2.2** – Alguns padrões de intensidade de linhas observadas (adaptada de Herzberg, 1971) .....33
- Figura 2.3** – (a) Os mínimos das curvas de potencial estão aproximadamente um sobre o outro. (b) O mínimo no estado eletrônico excitado aparece desviado para um valor mais elevado da distância internuclear .....34
- Figura 4.1** – Potenciais de Klein-Dunham para o CH em seus estados eletrônicos  $X^2\Pi_r$ ,  $A^2\Delta$ ,  $B^2\Sigma^-$  e  $C^2\Sigma^+$  .....51
- Figura 4.2** – Potenciais de Klein-Dunham para o radical CN em seus estados eletrônicos  $X^2\Sigma$ ,  $A^2\Pi_i$  e  $B^2\Sigma$  .....58
- Figura 4.3** – Potenciais de Klein-Dunham para os estados eletrônicos  $X^1\Sigma^+$  e  $A^1\Sigma$  . 65
- Figura 4.4** – Potenciais de Klein-Dunham para o radical CS em seus estados eletrônicos  $X^1\Sigma$  e  $A^1\Pi$ ..... 70
- Figura 4.5** – Potenciais de Klein-Dunham para o radical NO nos estados eletrônicos  $X^2\Pi_r$  e  $A^2\Sigma^+$  .....74
- Figura 4.6** – Potenciais de Klein-Dunham para os estados eletrônicos  $X^1\Sigma$ ,  $A^1\Pi$  e  $E^1\Sigma$  do radical SiO.....79
- Figura 4.7** – Potenciais de Klein-Dunham para o radical OH em seus estados eletrônicos  $X^2\Pi_i$  e  $A^2\Sigma^+$  .....86
- Figura 4.8** – Potenciais de Klein-Dunham para o radical NH nos estados eletrônicos  $X^3\Sigma^-$  e  $A^3\Pi_i$ .....92
- Figura 4.9** – Potenciais de Klein-Dunham para os radicais NS nos estados eletrônicos  $X^2\Pi_r$  e  $C^2\Sigma^+$  .....97

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1 AS ESPÉCIES MOLECULARES E A IMPORTÂNCIA DE SEU ESTUDO .....	16
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	22
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICO-METODOLÓGICA</b> .....	25
2.1 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER E A ENERGIA DE UMA ESPÉCIE MOLECULAR .....	25
2.2 AS ROTAÇÕES E VIBRAÇÕES DE UMA ESPÉCIE MOLECULAR DIATÔMICA .....	26
2.3 O PRINCÍPIO DE FRANK-CONDON E AS PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO ESPONTÂNEAS .....	32
2.4 FORÇAS DE OSCILADOR E TEMPOS DE VIDA RADIOATIVOS .....	36
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	38
<b>3 AS ESPÉCIES MOLECULARES E A GRADE COMPUTACIONAL</b> .....	39
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	45
<b>4 RESULTADOS OBTIDOS E ANÁLISE</b> .....	47
4.1 METILIDENO (CH) .....	48
4.2 CIANOGENÍO (CN) .....	55
4.3 MONÓXIDO DE CARBONO (CO) .....	63
4.4 MONOSSULFETO DE CARBONO (CS) .....	68
4.5 MONÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO) .....	73
4.6 MONÓXIDO DE SILÍCIO (SiO) .....	77
4.7 HIDROXILA (OH) .....	84
4.8 IMIDOGÊNIO (NH) .....	90
4.9 SULFETO DE NITROGÊNIO (NS) .....	96
4.10 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	98
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	102

<b>ANEXO</b> .....	110
Tabela 1: Apresenta algumas espécies moleculares presentes nas estruturas do MI e em Cometas. Adaptada de Mann & Williams, Nature 1980, <b>283</b> , 721.....	111

## 1 INTRODUÇÃO

As espécies moleculares são observadas nos mais distintos meios astrofísicos. No Sistema Solar (SS) podem ser detectadas na atmosfera terrestre e de outros planetas, na atmosfera do Sol e em cometas. Os cometas são corpos primitivos constituídos principalmente por agregados de gelos de água e partículas de poeira sólidas, refratárias, além de uma mistura de átomos neutros (C, H, O, N, S e metais), radicais e íons. Embora a origem não esteja completamente elucidada, comumente se assume que essa composição representa uma mistura de material interestelar e nebular, refletindo os locais onde se formaram (Mumma, Weissmann, Stern et al., 1993; Irvine, 1999; Ehrenfreund & Schutte, 2000). De acordo com Oort (1950), uma extensa nuvem de núcleos cometários atua como reservatório de cometas novos que visitam o Sistema Solar interno. A nuvem de Oort possui uma distribuição esférica e seu raio médio (~ 50.000 UA) foi inferido a partir das posições dos afélios dos cometas de longo período ( $P > 200$  anos). Por sua vez, o cinturão de Edgewood-Kuiper é a fonte de cometas de curto-período (Cochran, Levison, Stern et al., 1995; Weissmann, 1995).

O núcleo cometário guarda informações importantes sobre a origem e os processos físicos e químicos que predominavam na nebulosa que gerou o SS. No entanto, ele é opticamente invisível uma vez que, ao realizar uma aproximação periélica, a radiação solar aquece as suas camadas superficiais induzindo, com isso, a sublimação dos gelos moleculares através da coma. Neste processo, os voláteis que constituem o núcleo (espécies progenitoras), produzem radicais e íons; ou seja, as espécies moleculares filhas. O estudo observacional dessas espécies secundárias induz informações sobre a provável constituição nuclear. Alternativamente, as observações "in situ", iniciadas a partir da Armada Halley em 1986, têm investigado o gás e a poeira contribuindo significativamente para com a compreensão desses constituintes cometários. As observações dos Cometas Hyakutake e Hale-Bopp permitiram a identificação de 25 espécies moleculares progenitoras melhorando, com isso, a compreensão que temos da ejeção de gases e poeira dos núcleos cometários (Mumma, 1997; Biver, Bockelée-Morvan, Colom, et al., 1997; Lis, Keene, Young, et al., 1997; Biver, Bockelée-Morvan, Crovisier, et al.,

1999; Crovisier & Bockelée-Morvan, 1999; Irvine, Scholoberg, Crovisier, et al., 2000; Bockelée-Morvan, Lis, Wink, et al., 2000).

Atualmente há evidências da conexão entre o estudo das espécies moleculares e da poeira cometária com as diversas estruturas de nuvens reinantes no MI (Irvine, Scholoberg, Crovisier, et al., 2000).

O espaço entre as estrelas pode ser considerado um bom vácuo. No entanto, esse Meio Interestelar (MI) contém pequenas partículas de poeira, campos de radiação estelar e um tênue gás constituído principalmente de átomos de hidrogênio. A visão que temos, atualmente, do MI variou consideravelmente a partir do uso das técnicas de Radioastronomia implantadas no início de 1960. Desde então, as observações realizadas apontam para uma distribuição de matéria interestelar altamente não-homogênea associada a vários estados físicos. Muito embora a concepção da estrutura do MI ainda não esteja totalmente esclarecida, alguns perfis básicos parecem seguros. É o caso das colisões entre átomos, íons e elétrons que acontecem com frequência suficiente para assegurar uma distribuição maxwelliana de velocidades de modo que podemos definir, para as estruturas do MI, diversas temperaturas cinéticas.

De acordo com McKee & Ostriker (1977), o MI contém três fases representativas. Cada uma delas caracteriza-se por temperaturas cinéticas, densidades e estados ou formas nas quais o hidrogênio, o mais abundante elemento químico, se encontra; ou seja, na forma neutra (HI), na forma ionizada (HII) ou na forma molecular (H<sub>2</sub>). O conhecimento que temos das propriedades e distribuição do hidrogênio atômico neutro no MI é resultante das observações da linha de 21,1 cm. Prevista por van de Hulst em fins da Segunda Guerra Mundial, ela foi a primeira linha espectral detectada em ondas de rádio (Ewen & Purcell, 1951). No átomo de hidrogênio o momento magnético do próton interage com o campo magnético combinado, gerado pela órbita do elétron e seu momento magnético. A partir dessa interação resulta uma transição hiperfina, com  $\lambda = 21,1$  cm (Dyson & Williams, 1997).

Por sua vez, a determinação da abundância e o conhecimento da distribuição do hidrogênio molecular no MI é mais delicada. Os níveis rotacionais do H<sub>2</sub> possuem espaçamentos em energia desfavoráveis à observação a partir do solo. A transição rotacional  $J = 2 - 1$  corresponde a uma temperatura cinética de  $\sim 510$  K, bem superior àquelas temperaturas típicas reinantes nas estruturas de nuvens do

MI. Além disso, por ser constituído de dois átomos idênticos, o hidrogênio molecular não emite em radiofrequências. Só ocorrem algumas transições fracas de quadrupolo (Scoville & Sanders, 1987; van Dishoeck & Black, 1987). Com tão baixas probabilidades de emissão espontâneas, o H<sub>2</sub> só é observado em condições muito favoráveis: quando aquecido, ele emite no infravermelho e pode ser detectado a partir do solo. Do mesmo modo, ele é observado em absorção quando se encontra na frente de uma estrela muito brilhante. Entretanto, esses casos não são comuns, de modo que a técnica normalmente utilizada para mapear a distribuição e calcular a abundância do hidrogênio molecular no MI, é observar algumas espécies moleculares “traçadoras”, como CO nas nuvens difusas e densas e CS e NH<sub>3</sub>, nos interiores mais frios das nuvens densas e, a partir daí, converte-las em abundâncias de H<sub>2</sub> (Dickman, 1976, 1978; Scoville & Sanders, 1987; van Dishoeck & Black, 1987).

De um modo geral, as principais fases conhecidas do MI são (McKee & Ostriker, 1977):

- *A Fase Coronal Quente*, que possui uma temperatura cinética  $T \sim 10^6$  K e densidade  $\sim 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ . Nessas condições, o hidrogênio se encontra na forma ionizada. O gás coronal quente ocupa uma grande fração de volume do MI, sendo produzido e mantido por eventos explosivos como Supernovas. A fase coronal forma um sistema único em que as outras duas fases, mais frias, encontram-se embebidas;
- *O Meio Neutro*, contornado por um *Meio Ionizado* pouco aquecido. Ambos possuem temperaturas da ordem de  $10^4$  K, densidades de  $\sim 0,2$  partículas  $\text{cm}^{-3}$  e o hidrogênio é observado na forma neutra, ou na forma ionizada. Essas duas regiões contornam as partes externas das condensações mais frias do MI. Proeminentes regiões HII contornando estrelas jovens e brilhantes fazem parte dessa fase do MI, e
- *As Condensações Neutras e Frias*, tradicionalmente conhecidas como *Nuvens Interestelares Difusas e Nuvens Moleculares Densas*. As nuvens interestelares difusas possuem baixas densidades ( $n \sim 20 - 200 \text{ cm}^{-3}$ ), temperaturas cinéticas que variam entre  $\sim 20$  a  $\sim 100$  K enquanto que o hidrogênio pode ocorrer tanto na forma atômica neutra, quanto na forma molecular (Bowers & Deeming, 1984). Quando nuvens difusas se encontram entre uma estrela e o observador, elas não obscurecem completamente a

radiação proveniente da estrela. Assim, as nuvens difusas são convenientemente estudadas através das linhas de absorção no visível e no ultravioleta, superpostas sobre os espectros das estrelas de fundo. Já as nuvens moleculares densas - também referenciadas como nuvens escuras - são opacas às radiações visível e ultravioleta do espectro eletromagnético. Elas são estudadas através da emissão molecular em radiofrequências. Possuem baixas temperaturas cinéticas ( $T \sim 10$  a  $\sim 15$  K), elevadas densidades ( $\sim 10^4$  a  $\sim 10^5$   $\text{cm}^{-3}$ ) e o hidrogênio encontra-se principalmente na forma molecular. Em alguns locais do MI há, também, as chamadas Nuvens Moleculares Gigantes ou Complexos de Nuvens Moleculares. Além de serem os objetos mais massivos do MI, são também locais de ativa formação de estrelas massivas (Dyson & Williams, 1997).

Há, naturalmente, diversas regiões de transição entre essas três fases do MI (Turner, 1988; Turner & Ziurys, 1988; Hartquist & Williams, 1995; Dyson & Williams, 1997). Para os propósitos desta **Dissertação** vamos considerar principalmente a fase de nuvens.

### 1.1 AS ESPÉCIES MOLECULARES E A IMPORTÂNCIA DE SEU ESTUDO

As nuvens interestelares são constituídas pelo gás, campos de radiação estelares e, também, pela poeira. No gás, além do hidrogênio e hélio, outros elementos químicos também estão presentes, embora em quantidades significativamente inferiores. Nas nuvens interestelares difusas as espécies moleculares contém núcleos de C, H, O e N, e são observadas principalmente em absorção apresentando abundâncias relativas ao hidrogênio atômico que variam entre  $\sim 10^{-7}$  e  $\sim 10^{-8}$  (Duley & Williams, 1984). Nas nuvens moleculares densas o  $\text{H}_2$  é a espécie mais abundante. Excluindo-se o hidrogênio molecular, a segunda espécie mais observada é o monóxido de carbono (CO), detectada com uma abundância fracional,  $n(\text{CO})/n(\text{H}_2) \sim 10^{-5}$  a  $\sim 10^{-4}$ . Várias outras espécies moleculares diatômicas e poliatômicas são detectadas em radiofrequências e em absorção com abundâncias fracionais que variam entre  $10^{-9}$  a  $10^{-10}$ .

As condições físicas reinantes nos locais (temperatura e densidade, principalmente) onde essas espécies habitam, favorecem o “povoamento” dos níveis de energia rotacionais em relação aos níveis vibracionais e eletrônicos. Além disso, a sensibilidade dos instrumentos de medida e a presença de linhas atmosféricas obscurecedoras da radiação também favorecem as detecções nestes comprimentos de onda. Resultados das observações astronômicas nas mais diversas estruturas do MI e nos constituintes do SS, combinados com as análises laboratoriais de amostras meteoríticas, identificaram a presença de uma quantidade significativa de espécies moleculares orgânicas. A **Tabela 1** (ANEXO) apresenta uma amostra de espécies moleculares com abundâncias conhecidas, detectadas no MI e em cometas. Nela, além da fórmula química e denominação, nós apresentamos os tipos espectrais, as fontes onde as espécies foram inicialmente observadas, as densidades colunares (em  $\text{cm}^{-2}$ ) e as referências associadas. O endereço eletrônico <http://www.cv.nrao.edu/~awootten/allmols.html>, fornece uma tabela atualizada com todas as espécies moleculares detectadas nestas regiões.

Em adição ao gás, pequenas partículas sólidas com dimensões que variam entre  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$  cm, conhecidas como partículas ou grãos de poeira interestelares, estão presentes nas estruturas de nuvens do MI. Muito embora a composição química da poeira não esteja ainda completamente estabelecida, dados observacionais indicam que silicatos e grafites, além de gelos e traços de elementos mais pesados, tomam parte de sua constituição (Savage & Mathis, 1979; Mathis, 1990). A distribuição espacial da poeira no MI é verificada por meio da emissão, no infravermelho (IV), devida ao seu aquecimento nas proximidades de estrelas jovens e, também, pela polarização provocada (Turner & Ziurys, 1988; Friberg & Hjalmarson, 1990). Nas nuvens moleculares densas do MI, elementos mais pesados que o hidrogênio e o hélio podem aparecer “depletados” do gás por acreção, na forma de mantos de gelos sobre os grãos interestelares. Em termos de massa, a poeira representa aproximadamente 1% do gás e se manifesta através da extinção da radiação visível e ultravioleta das estrelas; ou seja, por meio da absorção e espalhamento da radiação. No processo, os comprimentos de onda mais curtos são espalhados mais eficientemente que os comprimentos de onda mais longos. Assim, as estrelas que estão além de uma nuvem interestelar apresentam um acentuado avermelhamento.

Um dos aspectos mais importantes da poeira no estudo das nuvens moleculares é o fato de que ela protege os átomos e as espécies moleculares ali presentes da ação ionizante e dissociativa da radiação estelar. Estas pequenas partículas de poeira estão misturadas com o gás interestelar, de modo tal que nas nuvens mais densas elas se encontram mais concentradas. Em uma nuvem típica, detectada principalmente pela emissão em ondas milimétricas do CO, a intensidade da radiação ultravioleta e óptica é reduzida a menos que 1% da sua intensidade presente nas nuvens difusas (Duley & Williams, 1984). Com isso, costuma-se dizer que as espécies moleculares acham-se “blindadas” nos núcleos mais densos e frios das nuvens moleculares. Além disso, a poeira realiza o papel de agentes catalizadores de reações químicas. Nas nuvens densas, o hidrogênio molecular é eficientemente sintetizado sobre a superfície dos grãos interestelares de modo que as partículas de poeira são responsáveis pela química da superfície ali operante (Duley & Williams, 1984).

O estudo da química reinante no MI iniciou-se a partir da sugestão proposta por Eddington de que determinadas espécies moleculares poderiam absorver a radiação estelar originando as nuvens moleculares densas (Eddington, 1926). Após tentar explicar alguns perfis observacionais difusos, obtidos por Merrill em 1934, Russel (1935) sugeriu a possibilidade da existência de moléculas no MI. Do ponto de vista observacional, a Astroquímica ou Química do Cosmos, teve seu marco inicial a partir das detecções das espécies moleculares CH ( $\lambda 4300$ ), CH<sup>+</sup> ( $\lambda 4000$ ) e CN ( $\lambda 3874$ ). Essas observações foram obtidas em absorção, a partir dos espectros ópticos de algumas estrelas brilhantes (Dunham & Adams, 1937; Swings & Rosenfeld, 1937; McKellar, 1941). O aparecimento dessas espécies moleculares foi primeiramente atribuído à destruição de moléculas maiores, mais frágeis, de modo que, naquela época, não houve preocupação com o desenvolvimento de modelos químicos que pudessem explicar a síntese e a abundância observadas (Duley & Williams, 1984; Hartquist & Williams, 1995).

Nas duas décadas seguintes, não se descobriu qualquer espécie molecular nova no MI. Porém, é importante citar as observações de Bottlinger & Schneller (1930) e Trumpler (1930), além daquelas realizadas por Ewen & Purcell (1951) e Muller & Oort (1951). As primeiras forneceram evidências conclusivas sobre o papel das partículas de poeira como agentes absorvedores da radiação estelar, enquanto que as demais observações foram realizadas com a transição de 21,1 cm

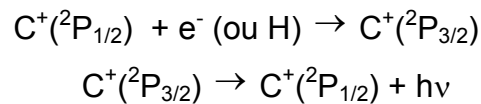
do hidrogênio atômico confirmando, com isso, as previsões teóricas de van de Hulst (1945) de que o H atômico deveria estar presente no MI em quantidades apreciáveis.

Com o advento da Radioastronomia, várias espécies moleculares foram descobertas nas nuvens interestelares. O radical hidroxila (OH) foi detectado através de sua transição em emissão com  $\lambda = 18$  cm, por Weinreb, Banett, Mecks, et al (1963), enquanto que espécies moleculares mais complexas, tais como água (H<sub>2</sub>O), formaldeído (H<sub>2</sub>CO) e amônia (NH<sub>3</sub>) foram subseqüentemente detectadas nessa mesma década (Cheung, Rank, Towes, et al., 1968, 1969; Snyder, Buhl, Zuckerman, et al., 1969). Essas observações tornaram aparente que, nas nuvens moleculares densas do MI quase todos os átomos disponíveis aparecem combinados na forma de espécies moleculares simples e complexas. Desse modo, tornou-se inadiável a concepção de modelos químicos para tentar explicar a síntese (formação e destruição) molecular e as abundâncias observadas nas estruturas de nuvens do MI.

No processo da síntese, raios cósmicos com baixas energias ( $\leq 10^9$  eV) ionizam eficientemente as espécies moleculares mais abundantes com uma taxa de  $\sim 10^{-17}$  molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (Herbst & Klemperer, 1976) iniciando, com isso, uma química da fase-gás operante nas nuvens interestelares. Nas nuvens moleculares densas, o hidrogênio molecular, formado sobre a superfície dos grãos, é ionizado para gerar o H<sub>2</sub><sup>+</sup> e o H<sup>+</sup>. Essas novas espécies, conjuntamente com o He<sup>+</sup>, reagem com aquelas mais abundantes (H<sub>2</sub> e CO) para produzir as demais espécies observadas (Turner & Ziurys, 1988). Quando convenientemente analisado, o conjunto de reações químicas que participa da síntese molecular de uma determinada nuvem interestelar, fornece as densidades numéricas individuais das espécies participantes. Essas abundâncias são diretamente comparadas com aquelas, deduzidas da observação, e representam um parâmetro importante que mede a eficiência do modelo químico utilizado.

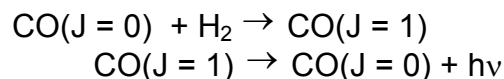
Em virtude da suas ricas estruturas energéticas rotacional, vibracional e eletrônica, as espécies moleculares são muito importantes para o estudo das condições físicas nos locais onde se encontram no MI. A interpretação das observações moleculares não é um procedimento direto e simples. É pré-requisito a compreensão de processos atômicos e moleculares, uma vez que muitos desses processos participam da análise espectral. As espécies moleculares também

desempenham um papel relevante no balanço energético das nuvens interestelares. Nas nuvens moleculares densas elas atuam como agentes que controlam os processos de aquecimento e resfriamento da nuvem. Os átomos e moléculas podem ser excitados por meio de colisões térmicas com os demais constituintes do gás e, subseqüentemente, ao retornarem aos seus estados fundamentais, podem irradiar. Os fótons, assim gerados, podem escapar do ambiente onde se encontram de modo tal que a energia cinética líquida da nuvem é perdida e a nuvem esfria. Nas nuvens interestelares difusas, o arrefecimento ocorre principalmente pela excitação da estrutura fina do íon carbono ( $C^+$ ) por elétrons e pelo hidrogênio atômico, seguido da emissão de um fóton com  $\lambda = 156 \mu\text{m}$ .



Nesse caso, o processo da excitação envolve uma temperatura equivalente a  $\sim 92 \text{ K}$ .

Nas nuvens moleculares densas do MI, os níveis rotacionais de espécies moleculares abundantes, como é o caso do monóxido de carbono (CO), desempenham papéis importantes. Ao se excitar colisionalmente com as moléculas de hidrogênio, o CO sofre um “salto quântico” para o estado rotacional  $J = 1$ . Ao retornar ao estado fundamental ( $J = 0$ ), o CO emitirá um fóton com  $\lambda = 2,6 \text{ mm}$ , cuja temperatura associada é  $\sim 5,5 \text{ K}$ .



É justamente essa radiação que é utilizada para mapear a distribuição do gás na Galáxia (Cohen & Thaddeus, 1976).

Em atmosferas estelares, as espécies moleculares são importantes principalmente para temperaturas abaixo de  $4000 \text{ K}$ . Os espectros dessas estrelas exibem, por exemplo, TiO e  $H_2O$  (estrelas frias). O radical CN ocorre em temperaturas fotosféricas um tanto quanto mais altas ( $< 7000 \text{ K}$ ), enquanto que o CO é importante devido a sua alta energia de ligação. Em consequência disso, as moléculas compostas de O e C, estão coesas até temperaturas bastantes altas.

Desde que as condições nas atmosferas da maioria das estrelas desviam apenas moderadamente das condições de equilíbrio térmico, as reações químicas geralmente não podem ser consideradas em detalhe. As probabilidades de transição eletrônicas (ópticas) podem, contudo, ser importantes uma vez que levam à razões de abundâncias (por exemplo, C : O : H) ou, em alguns casos, estão provavelmente contribuindo de forma importante para com a opacidade da atmosfera estelar.

Nesta **Dissertação**, nós desenvolvemos um estudo em Astrofísica Molecular Teórica que visa o cálculo das probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos de 9 espécies moleculares observadas, freqüentemente, em diversos meios astrofísicos: o radical cianogênio (CN), o monossulfeto de carbono (CS), o monossulfeto de nitrogênio (NS), o monóxido de nitrogênio (NO), o monóxido de silício (SiO), o radical metilideno (CH), o radical hidroxila (OH), o radical imidogênio (NH) e o monóxido de carbono (CO). No **Capítulo 2**, nós descrevemos os fundamentos básicos da espectroscopia molecular, aplicados a uma espécie molecular diatômica. Definimos, também, os fatores de Franck-Condon e as suas correlações com as probabilidades de emissão espontâneas e as forças de oscilador das bandas puramente vibracionais, de alguns sistemas eletrônicos, dessas espécies moleculares. Os sistemas eletrônicos das espécies moleculares escolhidas e os códigos computacionais utilizados, aparecem descritos no **Capítulo 3**. Finalmente, no **Capítulo 4**, nós apresentamos os principais resultados obtidos para cada espécie molecular estudada e a sua análise.

## REFERÊNCIAS

- BIVER, N., BOCKELÉE-MORVAN, D., COLOM, P., et al., 1997, *Science* **275**, 18.
- BIVER, N., BOCKELÉE-MORVAN, D., CROVISIER, J. et al., 1999, *Astron. J.* **118**, 72.
- BOCKELÉE-MORVAN, D., LIS, D. C., WINK, J. E., et al., 2000, *Astron. Astrophys.* **353**, 14.
- BOTTLINGGER, K. F. e SCHNELLER, H., 1930, *Z. Astrophys.* **1**, 339.
- BOWERS, R. e DEEMING, T., 1984, "Astrophysics II – Interstellar Matter and Galaxies", Jones e Bartlett Publishers, Boston, 588.
- CHEUNG, A. C., RANK, D. M., TOWNES, C. H. et al., 1968, *Phys. Rev. Letters* **21**, 1701.
- CHEUNG, A. C., RANK, D. M., TOWNES, C. H. et al., 1969, *Nature* **221**, 626.
- COCHRAN, A. L., LEVISON, H.F., STERN, A. S. et al., 1995, *Astrophys. J.* **455**, 46.
- COHEN, R. S. e THADDEUS, P., 1976, *Astrophys. J. Letters* **207**, L189.
- CROVISIER, J. e BOCKELÉE-MORVAN, D., 1999, *Space Science Riviews* **90**, 19.
- DICKMAN, R. L., 1976, *Astron. J.* **83**, 363.
- DICKMAN, R. L., 1978, Ph. D. Thesis, Columbia University.
- DULEY, W. W. e WILLIAMS, D. A., 1984, "Interstellar Chemistry", Academic Press, London, 251.
- DUNHAM, T. e ADAMS, W. S., 1937, *Publ. Astron. Soc. Pac.* **49**, 26.

DYSON, J. E. e WILLIAMS, D. A., 1997, "The Physics of the Interstellar Medium", IOP Publ. Ltd, London, 165.

EDDINGTON, A. S., 1926, Proc. Roy. Soc. A. **111**, 424.

EHRENFREUND, P. e SCHUTTE, W. A., 2000, "Astrochemistry: From Molecular Clouds to Planetary Systems", IAU Symposium 197, ed. Y. C. Minh e E. F. van Dishoeck, 46. Sogwipo: Astron. Soc. Pac.

EWEN, H. J. e PURCELL, E. M., 1951, Nature **168**, 356.

FRIBERG, P. e HJALMARSON, A., 1990, "Molecular Astrophysics", ed. T. W. Hartquist, Cambridge University Press.

HARTQUIST, T. W. e WILLIAMS, D. A., 1995, "The Chemically Controlled Cosmos", Cambridge University Press, London, 169.

HERBST, E. e KLEMPERER, W., 1976, Physics Today **29**, 32.

IRVINE, W. M., 1999, Space Sc. Rev. **90**, 18.

IRVINE, W. M., SCHOLOERB, F. P., CROVISIER, J., et al., 2000, "Protostars and Planets IV", ed. V. Mannings, A. Boss, S. Russell. Tucson: University Arizona Press, 1159.

LIS, D. C., KEENE, J., YOUNG, K., et al., 1997, Icarus **130**, 72.

MANN, A. P. C. e WILLIAMS, D. A., 1980, Nature **283**, 721.

MATHIS, J. S., 1990, Annu. Rev. Astron. Astrophys. **28**, 37.

MCKEE, C. F. e OSTRIKER, J. P., 1977, Astrophys. J. **218**, 148.

MCKELLAR, A., 1941, Publ. Dom. Astrophys. Obs. Vict. **7**, 251.

MERRILL, P. W., 1934, Publ. Astron. Soc. Pac. **46**, 206.

MULLER, C. A. e OORT, J. H., 1951, Nature **168**, 357.

MUMMA, M. J., WEISSMANN P. R. e STERN, S. A., 1993, "Protostars and Planets III", ed. EH Levy, JI Lunine, 1177. Tucson: University Arizona Press.

MUMMA, M. J., 1997, "From Stardust to Planetesimals", ed. Y Pendleton, AGGM Tielens, **122**, 369. Provo, Utah, Astron. Soc. Pac.

OORT, J. H., 1950, Bull Astron. Inst. Neth. **11**, 91.

RUSSEL, H. N., 1935, Mon. Not. R. Astron. Soc. **95**, 610.

SAVAGE, B. D. e MATHIS, J. S., 1979, Annu. Rev. Astron. Astrophys. **17**, 73.

SCOVILLE, N. Z. e SANDERS, D. B., 1987, "Interstellar Processes", ed. D. J. Hollenback e H. A. Thronson, D. Reidel Publ. Company.

SNYDER, L. E., BUHL, D., ZUCKERMAN, B. et al., 1969, Phys. Rev. Letters **22**, 679.

SWINGS, P. e ROSENFELD, L., 1937, Astrophys. J. **86**, 483.

TRUMPLER, R. J., 1930, Lick Obs. Bull. **14**, 154.

TURNER, B. E., 1988, *Molecules as Probes of the Interstellar Medium and of Star Formation*, em "Galactic and Extragalactic Radio Astronomy", ed. G. L. Verschuur e K. I. Kellermann, Springer – Verlag, New York, 154-195.

TURNER, B. E. e ZIURYS, L. M., 1988, *Interstellar Molecules and Astrochemistry*, em "Galactic and Extragalactic Radio Astronomy", ed. G. L. Verschuur e K. I. Kellermann, Springer – Verlag, New York, 200-250.

VAN DE HULST, H., 1945, Med. Tydschr. Matuurk. **11**, 201.

VAN DISHOECK, E. F. e BLACK, J. H., 1987, "Physical Processes in Interstellar Clouds", ed. G. E. Morfill e M. Scholer, D. Reidel Publ. Company.

WEINREB, S., BANETT, A. H., MECKS, M. C. et al., 1963, Nature **200**, 829.

WEISSMANN, P. R., 1995, Science **269**, 1120.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICO-METODOLÓGICA

### 2.1 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER E A ENERGIA DE UMA ESPÉCIE MOLECULAR

Todas as informações que dispomos de uma espécie molecular provém da função de onda  $\Psi$ , que é a solução da equação de Schrödinger independente do tempo

$$H \cdot \Psi(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_N) = E \cdot \Psi(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_N), \quad (1)$$

onde  $\mathbf{r}_n$  representa as coordenadas espaciais e de spin dos  $n$  elétrons da espécie molecular e  $\mathbf{R}_N$  são as posições espaciais dos  $N$  núcleos associados. A hamiltoniana total da espécie molecular é dada por

$$\begin{aligned} H &= T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \\ &\equiv T_N + H^{el}, \end{aligned} \quad (2)$$

em que  $T_N = -\sum_{\alpha} \left( \frac{1}{2M_{\alpha}} \right) \nabla_{\alpha}^2$  e  $T_e = -\sum_{\beta} \left( \frac{1}{2m_e} \right) \nabla_{\beta}^2$  são os operadores energia cinética dos  $\alpha$  núcleos com massa  $M_{\alpha}$  e dos  $\beta$  elétrons com massa  $m_e$  enquanto que  $V_{Ne}$ ,  $V_{ee}$  e  $V_{NN}$  são as energias de interação coulombianas entre os núcleos e os elétrons, entre os próprios elétrons e entre os próprios núcleos, respectivamente. A expressão (1) é uma equação diferencial parcial de segunda ordem, com  $(3n + 3N)$  dimensões e soluções obtidas através de métodos aproximativos. Como as massas nucleares são muito maiores que as massas dos elétrons, os núcleos se movem vagarosamente em comparação com os movimentos dos elétrons. Com isso, uma boa aproximação para o cálculo da função de onda  $\Psi$  é obtida determinando a energia eletrônica mantendo-se os núcleos fixos. Nesta aproximação nuclear fixa, ou aproximação de Born-Oppenheimer (Born & Oppenheimer, 1927), a equação de onda total aplicada na equação da Mecânica Quântica (equação de Schrödinger) gera auto-valores de energias dados por

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (3)$$

em que  $E_{el} > E_{vib} > E_{rot}$ , e representam as energias eletrônica, vibracional e rotacional, respectivamente, da espécie molecular (Herzberg, 1989). A energia eletrônica está associada ao movimento da nuvem de elétrons ao redor dos núcleos enquanto que a energia vibracional decorre da vibração dos átomos ao longo do eixo internuclear. Por sua vez, a energia rotacional se associa à rotação molecular em torno de um eixo perpendicular ao eixo internuclear passando pelo centro de gravidade da espécie molecular. Três tipos de espectros são normalmente decorrentes da energia interna representada pela equação (3): o espectro rotacional, dado em microondas e infravermelho distante, no qual as transições radiativas ocorrem entre níveis rotacionais de um mesmo estado vibracional-eletrônico; o espectro rotacional-vibracional, que acontece no infravermelho próximo, em que as transições ocorrem entre níveis rotacionais de um mesmo estado eletrônico, porém pertencentes a níveis vibracionais distintos, e o espectro eletrônico (na faixa óptica e ultravioleta do espectro eletromagnético), cujas transições se dão entre níveis rotacionais de estados eletrônico-vibracionais distintos.

## 2.2 AS ROTAÇÕES E VIBRAÇÕES DE UMA ESPÉCIE MOLECULAR DIATÔMICA

De acordo com a Mecânica Clássica, a equação de energia para um modelo de rotor rígido, em uma espécie molecular diatômica, vale (Herzberg, 1989)

$$E_r = \frac{p^2}{2I} \quad (4)$$

onde  $p$  é o momento angular do sistema,  $p = I\omega$ ,  $I$  é o momento de inércia e  $\omega$  é a velocidade angular (rad/s), associado com a massa reduzida da espécie molecular diatômica por

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \quad (5)$$

em que  $r$  é a posição do centro de massa e  $m_1$  e  $m_2$  representam as massas dos átomos da espécie molecular.

Do ponto de vista da Mecânica Quântica, somente determinados valores discretos de energia são permitidos. Assim, resolvendo-se a equação de Schrödinger para o rotor rígido obtém-se

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (6)$$

Onde  $h$  é a constante de Planck,  $J$  ( $= 0, 1, 2, 3, \dots$ ) é o número quântico rotacional, que é adimensional. Comparando-se (4) com (6) verifica-se a quantização do momento angular, dada por

$$p = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)} \cong \frac{h}{2\pi} J. \quad (7)$$

Tal que, para qualquer dado valor de  $J$ , o momento angular  $p$  pode ser calculado.

Em Espectroscopia Molecular, a Equação (6) é geralmente expressa considerando-se os valores Termos, nos quais a energia (em  $\text{cm}^{-1}$ ) aparece dividida por  $hc$ . Dessa forma, o Termo Rotacional se escreve

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = BJ(J+1), \quad (8)$$

em que

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI} = \frac{h}{8\pi^2 c\mu r^2} \quad (9)$$

é a constante rotacional (em  $\text{cm}^{-1}$ ) da espécie molecular. Desse modo, os autovalores das energias rotacionais correspondem a determinadas auto-funções, cujos

módulos quadrados representam as distribuições probabilísticas da energia rotacional.

Como uma espécie molecular não é perfeitamente rígida, em seu movimento rotacional ela fica submetida à ação de uma força centrífuga que faz com que a distância internuclear varie ligeiramente. Como resultado disso, o valor Termo para a energia puramente rotacional de uma espécie molecular deve incorporar mais termos, de modo que (Herzberg, 1989)

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots, \quad (10)$$

onde  $B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) + \dots$  e  $D_v = D_e + \beta_e(v + 1/2) + \dots$  representam as dependências das constantes espectroscópicas  $B$  e  $D$  com o número quântico vibracional  $v$ , e  $B_e$  e  $D_e$  são os respectivos valores dessas mesmas constantes para a separação de equilíbrio,  $r_e$ . A relação entre essas constantes de equilíbrio é (Herzberg, 1989)

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \quad (11)$$

em que  $\omega_e$  é a frequência vibracional de equilíbrio da transição envolvida.

É fácil verificar que as energias características de rotação nas espécies moleculares diatômicas são muito inferiores àquelas associadas à excitação eletrônica atômica. As separações internucleares valem  $\sim 10^{-8}$  cm. Em termos comparativos, o raio de Bohr no átomo hidrogênio possui a metade desse valor. Assim, para uma espécie molecular abundante no MI como é o caso do CO ou do CN cujas massas reduzidas valem  $\sim 10$  uma, os momentos de inércia serão tais que, pela equação (9),  $B \sim 1,75 \text{ cm}^{-1}$ . Desprezando o termo quadrático em (10), a diferença de energia entre os níveis rotacionais com  $J = 1$  e  $J = 0$  vale  $\sim 2B$ ; ou seja,  $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a  $\lambda = 0,3 \text{ cm}$ , e  $\nu = (c/\lambda) = 10^{11} \text{ Hz}$ . Essa frequência pertence à região milimétrica do espectro eletromagnético, estando associada a uma energia de  $\sim 0,0004 \text{ eV}$ . Este resultado contrasta com as energias associadas aos principais fótons ópticos, por exemplo, os fótons de Balmer do hidrogênio atômico, que carregam energias 4 ordens de grandeza superiores.

A energia vibracional de uma espécie molecular diatômica é representada por um oscilador anarmônico cujo potencial (em  $\text{cm}^{-1}$ ) é representado pela função de Morse ou similar, dada por (Herzberg, 1989; Lang, 1980)

$$V = D_e \left[ 1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right]^2, \quad (12)$$

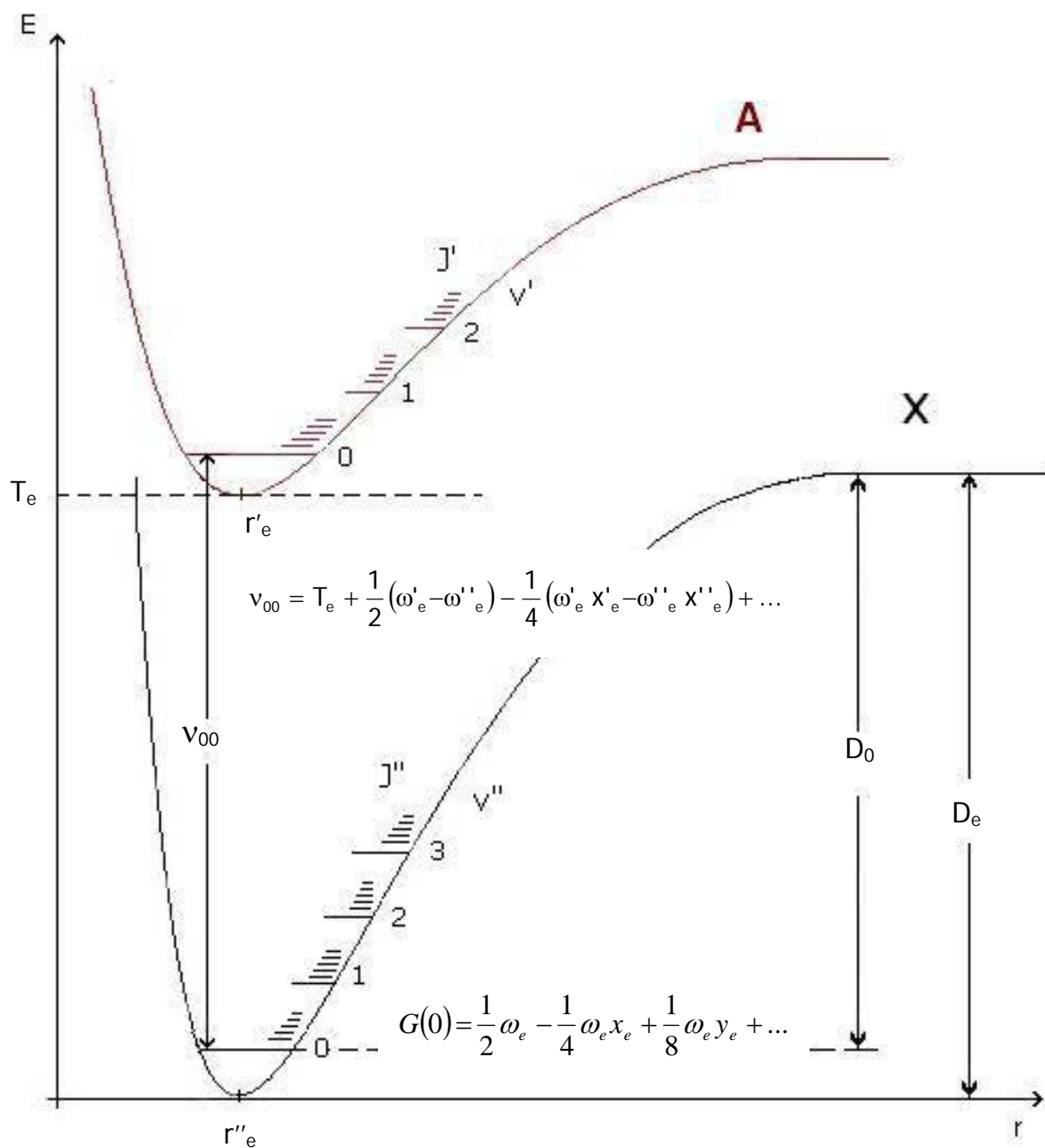
onde  $D_e$  é a energia de dissociação, representada pela diferença de energia entre a assíntota da curva e o mínimo de energia potencial, conforme mostrado na **Figura 2.1**, e  $r$  e  $r_e$  representam, respectivamente, a distância internuclear e a distância internuclear de equilíbrio e

$$D_0 = D_e - G(v) \quad (13)$$

Na expressão (12),  $\beta$  é a constante de Morse, definida por:

$$\beta = \omega_e \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} = 1.21777 \times 10^7 \omega_e \sqrt{\frac{\mu}{D_e}} \quad (14)$$

em que  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  é massa reduzida da espécie molecular.



**Figura 2.1** - Curvas de energia potencial apresentando alguns níveis vibracionais e rotacionais, para os estados eletrônico fundamental (**X**) e excitado (**A**) de uma espécie molecular. A Figura não está em escala.

As energias vibracionais de um oscilador anarmônico são obtidas substituindo-se a energia potencial na equação de onda da Mecânica Quântica. Com isso, os Termos vibracionais resultantes são dados por (Herzberg, 1989)

$$G(v) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^4 + \dots \quad (15)$$

onde  $v$  ( $= 0, 1, 2, \dots$ ) é o número quântico vibracional,  $\omega_e$  é a frequência de equilíbrio da molécula, e  $\omega_e x_e$  e  $\omega_e y_e$  são as constantes de anarmonicidades características de cada espécie molecular, sendo  $\omega_e > \omega_e x_e > \omega_e y_e$ . De acordo com (14) os níveis de energia vibracionais não são eqüidistantes, mas apresentam um decréscimo gradual, até alcançarem um valor muito próximo de zero, no limite de dissociação da espécie molecular. A equação (14) também revela que as energias vibracionais das espécies moleculares são múltiplas de  $\omega_e$ . De acordo com Huber & Herzberg (1979), essas frequências de equilíbrio valem, tipicamente, alguns milhares de  $\text{cm}^{-1}$ . Uma frequência de número de ondas equivalente a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , corresponde a um comprimento de onda de  $\sim 10 \mu\text{m}$ , domínio da região infravermelha do espectro eletromagnético.

Substituindo-se (10) e (15) na equação (3), o número de ondas (em  $\text{cm}^{-1}$ ) da radiação emitida (ou absorvida) em uma transição rotacional-vibracional, envolvendo dois estados eletrônicos de uma espécie molecular diatômica, é dado por

$$\nu = (T'_e - T''_e) + [G_{v'} - G_{v''}] + [F_v(J') - F_v(J'')] \quad (16)$$

que, descrito em termos do número de onda vibracional, vale

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r. \quad (17)$$

Em (16), o Termo vibracional  $G_v$  corresponde à Equação (15), enquanto que o Termo rotacional  $F_v(J)$  é fornecido por (10). Como os números de

onda rotacionais ( $\nu_r$ ) são pequenas quando comparado com os eletrônicos ( $\nu_e$ ) e vibracionais ( $\nu_v$ ), substituindo-se (15) em (17) e, limitando-se ao termo quadrático, obtém-se

$$\begin{aligned} \nu_{v',v''} = \nu_e + \frac{1}{2}(\omega'_e - \omega''_e) + \frac{1}{4}(\omega''_e x''_e - \omega'_e x'_e) + (\omega'_e - \omega'_e x'_e)v' - (\omega'_e x'_e)v'^2 + \\ - (\omega''_e - \omega''_e x''_e)v'' + (\omega''_e x''_e)v''^2 + \dots, \end{aligned} \quad (18)$$

onde  $v'$  e  $v''$  representam os números quânticos vibracionais dos estados eletrônicos excitado e fundamental, respectivamente. Definindo

$$\nu_{00} \equiv \nu(v' = 0 \rightarrow v'' = 0) = \nu_e + \frac{1}{2}(\omega'_e - \omega''_e) - \frac{1}{4}(\omega'_e x'_e - \omega''_e x''_e) \quad (19)$$

como sendo o número de onda vibracional (em  $\text{cm}^{-1}$ ) da banda vibracional (0,0) para o sistema eletrônico considerado, o número de onda vibracional da banda ( $v',v''$ ) pode ser escrita como

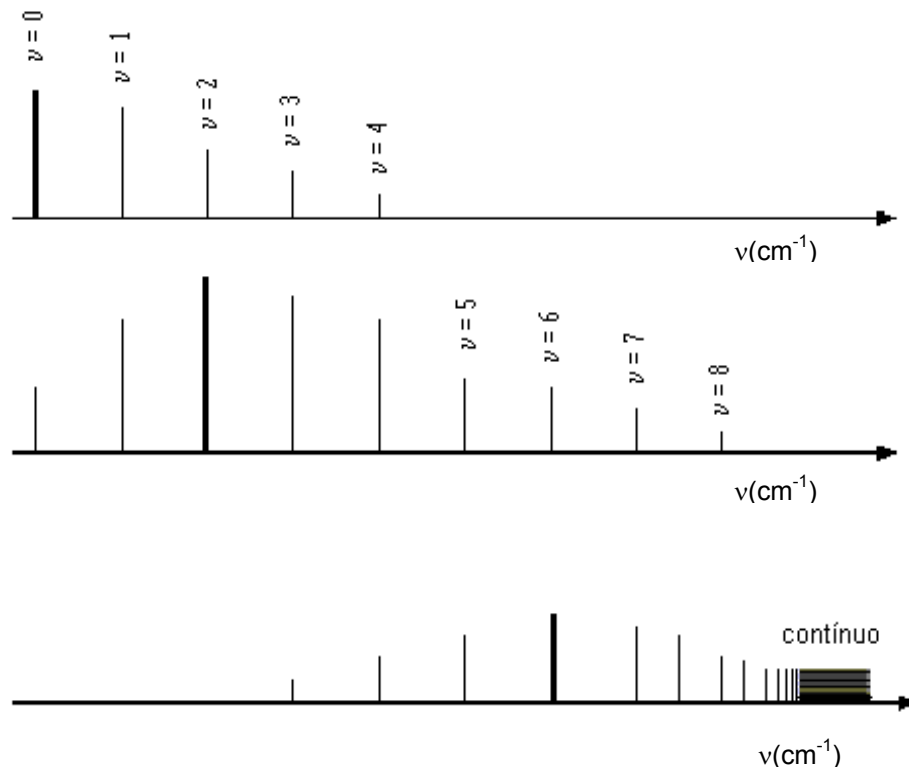
$$\nu_{v',v''} = \nu_{00} + (\omega'_e - \omega'_e x'_e)v' - (\omega''_e - \omega''_e x''_e)v'' - (\omega'_e x'_e)v'^2 + (\omega''_e x''_e)v''^2 + \dots \quad (20)$$

Como não há qualquer regra de seleção para o número quântico vibracional  $\nu$ , a Equação (19) fornece, para uma espécie molecular diatômica, todas as transições possíveis entre níveis vibracionais, nos estados eletrônicos excitado e fundamental.

### 2.3 O PRINCÍPIO DE FRANCK-CONDON E AS PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO ESPONTÂNEAS

Com base nas transições eletrônicas com diferentes perfis de intensidade, são realizadas as observações astronômicas nas várias regiões

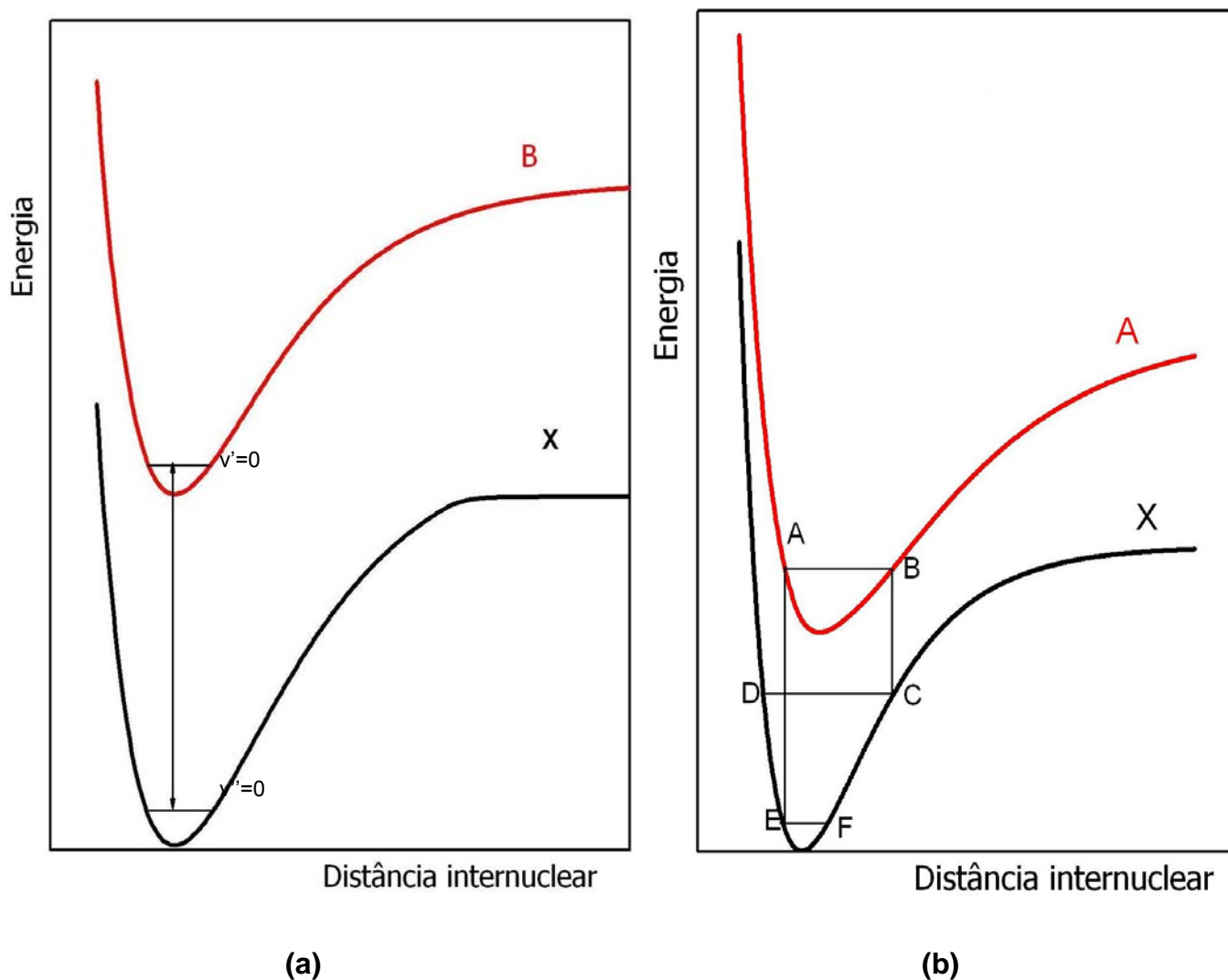
espectrais. Em algumas espécies moleculares, nem sempre as transições mais intensas são aquelas que envolvem os menores níveis vibracionais. A **Figura 2.2** mostra exemplos de distribuição de intensidade de algumas linhas observadas em diferentes meios astrofísicos.



**Figura 2.2** - Alguns padrões de intensidade de linhas observadas (adaptada de Herzberg, 1971).

Esse comportamento pode ser compreendido com base no Princípio de Franck-Condon, assim enunciado: “O salto quântico se verifica tão rapidamente se comparado com o movimento vibracional da espécie molecular que, imediatamente após o evento, os núcleos ainda se encontram na mesma posição relativa e com a mesma velocidade que tinham imediatamente antes do salto”. Isso significa que, como o tempo de passagem entre dois pontos de retorno é muito mais curto que o tempo gasto até esses mesmos pontos, o salto eletrônico acontece, preferencialmente, nos pontos de retorno de um determinado nível vibracional. Desse modo não há variação da posição e da velocidade, antes e após a transição eletrônica. Em conseqüência disso, a transição envolvendo um nível vibracional

superior do estado eletrônico excitado até o nível inferior do estado eletrônico fundamental dependerá da localização e forma das curvas de potencial, conforme é ilustrado na **Figura 2.3**. De acordo com o Princípio de Franck-Condon, a transição vibracional ( $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ ) mostrada na **Figura 2.3(a)** é a mais intensa.



**Figura 2.3 - (a)** Os mínimos das curvas de potencial estão aproximadamente um sobre o outro. **(b)** O mínimo no estado eletrônico excitado aparece deslocado para um valor mais elevado da distância internuclear.

Para cada salto quântico considerado, vamos supor que  $N_{v'}$  seja o número de espécies moleculares no nível vibracional superior  $v'$ . Se  $\nu_{v'v''}$  for o número de onda vibracional (em  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondente ao número de ondas da

transição vibracional ( $v' \rightarrow v''$ ) envolvida, a intensidade da linha de emissão valerá (Herzberg, 1989)

$$I_{v'v''} = N_{v'} A_{v'v''} h \nu_{v'v''} \quad (21)$$

onde  $A_{v'v''}$  (em  $s^{-1}$ ) é o coeficiente de Einstein que fornece a probabilidade de ocorrência da transição, por emissão espontânea, do nível vibracional superior  $v'$  para o nível vibracional inferior  $v''$ .

Desprezando a emissão estimulada e absorção, o decaimento radiativo de um auto estado excitado  $|v'\rangle$  para um auto estado de menor energia  $|v''\rangle$  é determinado pelo coeficiente de Einstein de emissão espontânea para as transições vibracionais ( $v' \rightarrow v''$ ), dado por (Larsson, 1983; Kuz'menko, Kuznetsova, Monyakin, et al., 1979)

$$A_{v'v''} = \frac{64\pi^4 \nu_{v'v''}^3 (ea_o)^2 \left| \langle v' | R_e^{v'v''} | v'' \rangle \right|^2}{3h} \left( \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} \right), \quad (22)$$

em que  $R_e^{v'v''}$  representa o momento de transição eletrônica,  $\nu_{v'v''} = E_{v'v''} / hc$  é a energia (em  $\text{cm}^{-1}$ ) da transição e  $\left( \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} \right)$  é a razão entre os pesos estatísticos relativos aos estados eletrônicos envolvidos nos cálculos enquanto que as demais constantes são conhecidas da Literatura.

A complexidade envolvida na Equação (22) nos obriga à utilização de aproximações. De fato, de acordo com Kuz'menko e colaboradores (1979) inexistem cálculos teóricos exatos para essa equação. Assim, partindo da hipótese de que a variação do momento de transição eletrônica com a distância internuclear, para uma dada transição ( $v' \rightarrow v''$ ) é pequena, o método da aproximação do r-centróide pode ser utilizado (Fraser, 1954; Nicholls & Stewart, 1962). Esse método consiste na expansão de  $R_e^{v'v''}(r)$  em uma série de potências em que ele é reescrito como  $R_e(r_{v'v''})$  e  $r_{v'v''}$  é definido por

$$r_{v'v''} = \frac{\langle v' | r | v'' \rangle}{\langle v' | v'' \rangle}. \quad (23)$$

Com essa aproximação, podemos escrever (Nicolls & Stewart, 1962; Kuznetsova et al., 1974),

$$\left| \langle v' | R_e^{v'v''} | v'' \rangle \right|^2 = \left| R_e^{v'v''}(r_{v'v''}) \right|^2 q_{v'v''} \quad (24)$$

em que  $q_{v'v''} = \langle v' | v'' \rangle^2$  representa o fator de Franck-Condon da banda ( $v' \rightarrow v''$ ). Os fatores de Franck-Condon fornecem uma medida das intensidades relativas de bandas para uma transição eletrônica. Desse modo, a probabilidade de emissão espontânea se escreverá (Larsson, 1983)

$$A_{v'v''} = \frac{64\pi^4 (ea_o)^2 v_{v'v''}^3}{3h} \left( \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} \right) q_{v'v''} R_e^2(r_{v'v''}). \quad (25)$$

O termo de degenerescência  $\left( \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} \right)$  é igual a 1 para todas a transições, com exceção àquelas  $\Sigma \rightarrow \Pi$ , quando vale 2 (Larsson, 1983).

## 2.4 FORÇAS DE OSCILADOR E TEMPOS DE VIDA RADIATIVOS

Por sua vez, para um sistema eletrônico qualquer, as forças de oscilador,  $f_{v'v''}$ , relativas às bandas vibracionais ( $v' \rightarrow v''$ ) valem (Larsson, 1983)

$$f_{v'v''} = \frac{8\pi^2 m_e c (a_o)^2}{3h} \left( \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda''}} \right) (v_{v'v''}) q_{v'v''} R_e^2(r_{v'v''}). \quad (26)$$

Encontradas as probabilidades de transição eletrônicas, os tempos de vida radiativos (em s) são dados por

$$\tau_{v'} = \frac{1}{\sum_{v''} A_{v',v''}}, \quad (27)$$

onde a somatória abrange todos os níveis vibracionais relativos ao estado eletrônico fundamental.

## REFERÊNCIAS

BORN, M. E OPPENHEIMER, J. R., 1927, Ann. Phys. **84**, 457.

FRASER, P. A., 1954, Can. J. Phys. **32**, 515.

HERZBERG, G., 1971, "The Spectra and Structure of Simple Free Radicals", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York.

HERZBERG, G., 1989, "Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Atomic Molecules", Krieger Publishing Company Malabar, Florida, 660.

HUBER, K. P. E HERZBERG, G., 1979, "Molecular Spectra and Molecular Structure. Iv. Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Company, New York, 716.

KUZ'MENKO, N. E., KUZNETSOVA, L. A., MONYAKIN, A. P. et al., 1979, Sov. Phys. Usp. **22**, 160.

KUZNETSOVA, L. A., KUZ'MENKO, N. E., KUZYAKOV, YU. YA. et al., 1974, Sov. Phys. Usp. **17**, 405.

LANG, K. R., 1980, "Astrophysical Formulae – A Compendium for the Physicist and Astrophysicist", Springer – Verlag, New York, 783.

LARSSON, M., 1983, Astron. Astrophys. **128**, 291.

NICHOLLS, R. W. e STEWART, A. L., 1962, "Atomic and Molecular Processes", ed. D. R. Bates, Academic Press., New York.

### 3 AS ESPÉCIES MOLECULARES E A GRADE COMPUTACIONAL

Com o uso de constantes espectroscópicas apropriadas, nós estudamos algumas bandas puramente vibracionais dos sistemas eletrônicos  $A^2\Delta - X^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$  e  $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  do radical metilideno (CH), os sistemas vermelho  $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$  e violeta  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  do radical cianogênio (CN), o quarto sistema positivo,  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ , do monóxido de carbono (CO),  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  do monossulfeto de carbono (CS),  $A^3\Pi - X^3\Sigma^-$  do radical imidogênio (NH),  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  do monóxido de nitrogênio (NO),  $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  do monossulfeto de nitrogênio (NS),  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$  do radical hidroxila (OH) e os sistemas  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  e  $E^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  do monóxido de silício (SiO). Essas espécies moleculares foram escolhidas por serem observadas nos mais diversos ambientes astrofísicos tais como cometas, atmosferas estelares, nuvens interestelares, entre outras e, também, pela importância que desempenham para o estudo das condições físicas reinantes nesses locais.

Há, na literatura, referências diversas que fornecem os valores das constantes espectroscópicas dos estados eletrônicos acima descritos (Kalemos et al., 1999; Luque & Crosley, 1999; Goldfield & Kirby, 1987; Lavendy, Robbe & Gandara, 1987; Hirst & Guest, 1983; Werner, Rosmus & Grimm, 1982; Cooper & Langhoff, 1981; Bialski & Grein, 1976; Kewley, Sastry, Winnewisser, et al., 1963). No entanto, uma boa parte desses trabalhos citam o texto “Constants of Diatomic Molecules”, publicado por Huber & Herzberg (1979). Por considerá-la uma referência confiável, nós a adotamos neste Trabalho. Na **Tabela 3.1** aparecem discriminadas as espécies moleculares, suas massas reduzidas e suas energias de dissociação, os estados e respectivas energias eletrônicas e, também, os valores das constantes espectroscópicas rotacionais e vibracionais relativas a cada estado. Com os dados dispostos na tabela e o auxílio da teoria apresentada no **Capítulo 2**, nós obtivemos os números de onda vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) das principais origens de bandas vibracionais e suas respectivas energias (ergs). Esses parâmetros foram obtidos a partir do **Programa ENERGY**, escrito em linguagem FORTRAN IV, que requer como dados de entrada, as constantes espectroscópicas de cada estado eletrônico. O programa fornece um banco de dados que serve como arquivo de entrada para a

grade computacional utilizada no cálculo das probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos - **TRAPRB**.

O Programa de Probabilidades de Transição Eletrônicas (**TRAPRB**) foi escrito em linguagem FORTRAN IV, em 1970, por Jarman & McCallum. Ele visa, essencialmente, o cálculo das auto-funções vibracionais de espécies moleculares diatômicas além de outros parâmetros como fatores de Franck-Condon, densidades e  $r$ -centróides associados. Para fornecer todas essas informações, **TRAPRB** utiliza o potencial internuclear construído por meio da técnica de retorno de Klein-Dunham, descrita em detalhes por Jarman & McCallum (1970). Essa técnica consiste em determinar, para cada nível vibracional, as distâncias internucleares correspondentes aos “pontos de retorno” clássicos do movimento eletrônico, utilizando para isso os valores experimentais das energias dos níveis vibracionais. Essa técnica é conveniente uma vez que dispensa a utilização de expressões analíticas para o potencial (Jarman, 1971; Spindler, 1965). Nas regiões extremas, nas quais a forma da curva de Klein-Dunham torna-se desconhecida em virtude da inexistência de valores experimentais para os níveis energéticos vibracionais, há o ajuste para um potencial de Morse com a intenção de dar continuidade à curva. O parâmetro de ajuste é o valor experimental da energia de dissociação da espécie molecular estudada (Jarman & Nicholls, 1964). Uma vez estabelecido o potencial de Klein-Dunham, a equação de Schrödinger é resolvida usando o método das diferenças finitas de Numerov (Hartree, 1952) fornecendo, assim, as auto-funções vibracionais. Por sua vez, estas são usadas no cálculo dos fatores de Franck-Condon e elementos da matriz dos  $r$ -centróides, pelo método de integração numérica de Simpson.

A qualidade dos resultados obtidos a partir do Programa **TRAPRB** é verificada no próprio código computacional, usando alguns testes de precisão. Inicialmente, as energias vibracionais,  $G_v$ , e os parâmetros rotacionais,  $B_v$ , são reproduzidos a partir das funções de onda calculadas para os distintos níveis vibracionais  $v$ , de um dado estado eletrônico. Esses valores são comparados com os valores experimentais que são disponibilizados no arquivo de entrada. Há outro teste que o programa realiza: o da ortogonalidade entre as auto-funções. Esse teste é realizado considerando-se um acúmulo de erros devido à execução de operações numéricas ao longo do programa, e é conhecido como “fator-de-ruído”. Se as auto-

funções fossem exatas, esse fator se anularia. A aplicação desse teste em diferentes espécies moleculares tem mostrado, ao longo do tempo, que o método produz resultados numéricos precisos para diversas transições.

Conforme mostramos no **Capítulo 2**, as probabilidades de emissão espontâneas e as forças de oscilador dependem dos momentos de transição eletrônicos. Na literatura, esse parâmetro aparece ou na forma gráfica ou na forma analítica; ou seja, mostrando o seu comportamento com a distância internuclear em cada sistema eletrônico. Desse modo, os r-centróides gerados pelo Programa **TRAPRB** são utilizados nas curvas ou nas expressões analíticas obtendo-se, a partir daí, os momentos de transição eletrônicos,  $R_e(r_{v, v'})$ , relevantes para o cálculo das probabilidades de transição eletrônica e das forças de oscilador. No caso do radical CH e seus sistemas eletrônicos (A-X), (B-X) e (C-X), nós utilizamos a expressão linear entre  $R_e(r_{v, v'})$  e r, fornecida por van Dishoeck (1987). Para os sistemas vermelho (A-X) e violeta (B-X) do radical CN, as suas variações com a distância internuclear foram obtidas de Knowles, werner, Hay et al (1988). Os resultados da pesquisa de Kirby e Cooper (1989), representaram a nossa fonte de dados para o cálculo dos momentos de transição eletrônicas do sistema (A-X) do monóxido de carbono. No caso do sistema eletrônico (A-X) do radical CS, nós utilizamos a relação

$$R_e(r) = 0,785(1 - 0,456r_{v,v'}) \quad (28)$$

obtida do trabalho de Mahon, Stampanoni, Luque et al (1997).

Para estudar o radical imidogênio, a expressão da variação do momento de transição eletrônica com r para o sistema eletrônico (A-X), é dada por (Kirby & Goldfield, 1991)

$$R_e(r) = 0,59(1 - 0,61r_{v,v'}), \quad (29)$$

Enquanto que a expressão polinomial

$$R_e(r) = 29,93 - 99,66r_{v,v'} + 125,21r_{v,v'}^2 - 70,01r_{v,v'}^3 + 14,68r_{v,v'}^4, \quad (30)$$

disponibilizada por Luque e Crosley (1999), foi utilizada para estudar o sistema eletrônico (A-X) do monóxido de nitrogênio.

Para o sistema eletrônico (C-X) do radical NS, os momentos de transição eletrônicas foram inferidos através do polinômio que representa a curva de Lie, Peyerimhoff & Buenker (1985).

$$R_e(r) = -1,21 + 2,22r_{v,v''} - 1,20r_{v,v''}^2 + 0,31r_{v,v''}^3 - 0,04r_{v,v''}^4 + 0,003r_{v,v''}^5, \quad (31)$$

Bauschlicher & Langhoff (1987) forneceram a relação analítica entre o momento de transição e a distância intermolecular para o sistema eletrônico (A-X) do radical OH.

$$R_e(r) = 0,45 - 3,40E7r_{v,v''} \quad (32)$$

Finalmente, para os sistemas eletrônicos (A-X) e (E-X) do radical SiO, Langhoff & Arnold (1979) representaram as fontes de dados para determinarmos a relação desejada.

O **Programa OSC**, escrito em linguagem FORTRAN IV, incorpora os fatores de Franck-Condon e os momentos de transição eletrônicos nas Equações (24) e (25) permitindo, com isso, o cálculo das probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos das 9 espécies moleculares estudadas.

Tabela 3.1 – Constantes espectroscópicas utilizadas<sup>(a)</sup>

Estado Eletrônico	$T_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_e X_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_e Y_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_e Z_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$B_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma_e$ (cm <sup>-1</sup> )
<b><sup>12</sup>C<sup>1</sup>H</b>		$\mu = 0,92974056$ uma				$D_0^0 = 3,465$ eV		
C <sup>2</sup> $\Sigma^+$	31801,5	2840,2	126,0	13,6	-3,9	14,6	0,7	-
B <sup>2</sup> $\Sigma^-$	26044,0	2251,0	230,0	-	-	12,6	1,4	-
A <sup>2</sup> $\Delta$	23189,8	2930,7	96,7	-	-	14,9	0,7	-
X <sup>2</sup> $\Pi_r$	0	2858,5	63,0	-	-	14,5	0,5	-
<b><sup>12</sup>C<sup>14</sup>N</b>		$\mu = 6,46219329$ uma				$D_0^0 = 7,76$ eV		
B <sup>2</sup> $\Sigma^+$	25752,0	2163,9	20,2	-	-	1,9	0,02	-
A <sup>2</sup> $\Pi_i$	9245,3	1812,6	12,6	-0,01	-	1,7	0,02	-
X <sup>2</sup> $\Sigma^+$	0	2068,6	13,1	-0,009	-	1,9	0,02	-
<b><sup>12</sup>C<sup>16</sup>O</b>		$\mu = 6,85620871$ uma				$D_0^0 = 11,092$ eV		
A <sup>1</sup> $\Pi$	65075,8	1518,2	19,4	0,8	-	1,6	0,02	0,002
X <sup>1</sup> $\Sigma^+$	0	2169,8	13,3	0,01	$5,7 \times 10^{-5}$	1,9	0,02	$5,5 \times 10^{-7}$
<b><sup>12</sup>C<sup>32</sup>S</b>		$\mu = 8,72519418$ uma				$D_0^0 = 7,355$ eV		
A <sup>1</sup> $\Pi$	38904,4	1073,4	10,1	-	-	0,8	0,006	-
X <sup>1</sup> $\Sigma^+$	0	1285,1	6,5	-	-	0,8	0,006	-
<b><sup>14</sup>N<sup>1</sup>H</b>		$\mu = 0,94016028$ uma				$D_0^0 = 3,47$ eV		
A <sup>3</sup> $\Pi_i$	29807,4	3231,2	98,6	-	-	16,7	0,7	-
X <sup>3</sup> $\Sigma^-$	0	3282,3	78,3	-	-	16,7	0,6	-

Tabela 3.1 (cont.)

Estado Eletrônico	$T_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e x_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e y_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e z_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
<b><math>^{14}\text{N}^{16}\text{O}</math></b>		$\mu = 7,46643323 \text{ uma}$				$D_0^0 = 6,4968 \text{ eV}$			
$A \ ^2\Sigma^+$	43965,7	2374,3	16,1	-0,05	-	2,0	0,02	-	
$X \ ^2\Pi_r$	0	1904,2	14,1	0,01	-	1,7	0,02	-	
<b><math>^{14}\text{N}^{32}\text{S}</math></b>		$\mu = 9,73802894 \text{ uma}$				$D_0^0 = 4,8 \text{ eV}$			
$C \ ^2\Sigma^+$	43290,0	1389,0	(b)	-	-	0,8	(b)	-	
$X \ ^2\Pi_r$	0	1218,7	7,3	-	-	0,8	0,006	-	
<b><math>^{16}\text{O}^1\text{H}</math></b>		$\mu = 0,94808710 \text{ uma}$				$D_0^0 = 4,392 \text{ eV}$			
$A \ ^2\Sigma^+$	32684,1	3178,9	92,9	-1,8	0,3	17,4	0,8	-0,02	
$X \ ^2\Pi_i$	0	3737,8	84,9	0,5	-0,2	18,9	0,7	$7,1 \times 10^{-3}$	
<b><math>^{28}\text{Si}^{16}\text{O}</math></b>		$\mu = 10,17670761 \text{ uma}$				$D_0^0 = 8,26 \text{ eV}$			
$E \ ^1\Sigma^+$	52860,9	675,5	4,2	-	-	0,5	0,005	$2,2 \times 10^{-5}$	
$A \ ^1\Pi$	42835,4	852,8	6,4	0,02	-	0,6	0,006	-	
$X \ ^1\Sigma^+$	0	1241,6	6,0	0,005	-	0,7	0,005	$2,4 \times 10^{-6}$	

<sup>(a)</sup> Adaptada de Huber & Herzberg (1979)

(b)  $\Delta G\left(\frac{3}{2}\right) = 1414$ ,  $\Delta G\left(\frac{5}{2}\right) \approx 1372$ ,  $\Delta G\left(\frac{7}{2}\right) \approx 1378 \Rightarrow B_1 \approx 0,7975$ ,  $B_2 \approx 0,8150$ ,  $B_0 \approx 0,82876$

## REFERÊNCIAS

BAUSCHLICHER, C. W., Jr. e LANGHOFF, S. R., 1987, J. Chem. Phys. **87**, 4665.

BIALSKI, M. e GREIN, F., 1976, J. Mol. Spectrosc. **61**, 321.

COOPER, D. M. e LANGHOFF, S. R., 1981, J. Chem. Phys. **74**, 1200.

GOLDFIELD, E. M. e KIRBY, K. P. 1987, J. Chem. Phys. **87**, 3986.

HARTREE, D. R., 1952, "Numerical Analysis", Clarendon Press, Oxford.

HIRST, D. M. e GUEST, M. F., 1983, Molec. Phys. **49**, 1461.

HUBER, K. P. e HERZBERG, G., 1979, "Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Company, New York, 716.

JARMAIN, W. R. e MCCALLUM, J. C., 1970, "A Computer Program for Molecular Transitions (TRAPRB)", University of Western Ontario, Department of Physics.

JARMAIN, W. R. e NICHOLLS, R. W., 1964, Proc. Ph. Soc. **84**, 417.

JARMAIN, W. R., 1971, J. Quant. Spec. Rad. Transf. **11**, 421.

KALEMOS, A., MAVRIDIS, A. e METROPOULOS, A., 1999, J. Chem. Phys. **111**, 9536.

KEWLEY, R., SASTRY, K. V. L. N., WINNEWISSER, M. et al., 1963, J. Chem. Phys. **39**, 2856.

KIRBY, K. e COOPER, D. L., 1989, J. Chem. Phys. **90**, 4895.

KIRBY, K. P. e GOLDFIELD, E. M., 1991, J. Chem. Phys. **94**, 1271.

KNOWELS, P. J., WERNER, H. J., HAY, P. J. et al., 1988, J. Chem. Phys. **89**, 7334.

LANGHOFF, S. R. e ARNOLD, J. O., 1979, J. Chem. Phys. **70**, 852.

LAVENDY, H., ROBBE, J. M. e GANDARA, G., 1987, J. Phys. B: At. Molec. Phys. **20**, 3067.

LIE, G. C., PEYERIMHOFF, S. D. e BUENKER, R. J., 1985, J. Chem. Phys. **82**, 2672.

LUQUE, J. e CROSLEY, D. R., 1999, J. Chem. Phys. **111**, 7405.

LUQUE, J. e CROSLEY, D. R., 1999, SRI report, MP 99-099, 5.

MAHON, C. A., STAMPANONI, A., LUQUE, J. et al., 1997, J. Molec. Spectros. **183**, 18.

SPINDLER, R. J., 1965, Quant. Spec. Rad. Transf. **5**, 165.

VAN DISHOECK, E. F., 1987, J. Chem. Phys. **86**, 196.

WERNER, H. J., ROSMUS, P. e GRIMM, M., 1982, Chem. Phys. **73**, 169.

## 4 RESULTADOS OBTIDOS E ANÁLISE

As medidas das intensidades das bandas vibracionais fornecem informações importantes sobre os locais onde elas são observadas, tais como distribuições de população, temperaturas cinéticas e densidades locais. Contudo, a descrição quantitativa das intensidades das bandas vibracionais depende dos coeficientes de Einstein de emissão (e absorção), os quais requerem o conhecimento dos momentos de transição eletrônicas e de sua variação com a distância internuclear, dos números de onda vibracional e dos fatores de degenerescência associados aos estados eletrônicos investigados.

Por sua vez, a importância dos fatores de Franck-Condon fica evidenciada a partir da equação (24), mostrada no **Capítulo 2**. As variações desses fatores e dos momentos de transição eletrônicas com a distância internuclear governam as forças de oscilador, os coeficientes de Einstein de emissão (e absorção) de cada banda vibracional e, conseqüentemente, os tempos de vida radiativos.

Neste **Capítulo** nós apresentamos e discutimos os resultados da aplicação dos códigos **ENERGY**, **TRAPRB** e **OSC**, descritos no **Capítulo 3**, às espécies moleculares selecionadas. Os resultados são apresentados na forma de gráficos e tabelas. Os gráficos representam as curvas de energia potencial de Klein-Dunham, obtidas a partir da aplicação do programa **TRAPRB**, para os estados eletrônicos de cada espécie molecular, bem como os níveis vibracionais envolvidos nestes estados. Por sua vez, as tabelas apresentam os números de onda vibracionais das principais origens de banda (em  $\text{cm}^{-1}$ ), os fatores de Franck-Condon, as probabilidades de emissão espontâneas (em  $\text{s}^{-1}$ ), as forças de oscilador e os tempos de vida radiativos (em s) dos níveis vibracionais excitados. Como obtivemos um conjunto variado de resultados, a sua discussão será realizada individualmente, a seguir.

## 4.1 METILIDENO (CH)

Descoberto em 1918, o radical metilideno é uma importante espécie molecular que, na atmosfera, participa ativamente dos processos de combustão (Heurlinger, 1918). Em meios astrofísicos, o CH é observado na atmosfera do Sol (fotosfera e manchas) e em estrelas frias, em comas cometárias e em nuvens interestelares do MI (Swings & Rosenfeld, 1937; Nicolet, 1938; Bobrovnikoff, 1939; Turner & Zuckerman, 1974). Nos processos de queima envolvendo hidrocarbonetos ele é facilmente identificado através das posições de suas bandas vibracionais nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético, tendo o sistema eletrônico  $A^2\Delta - X^2\Pi$  como perfil proeminente.

A energia de dissociação de ponto zero do radical CH vale  $D_0^0 = 3,50$  eV (Huber & Herzberg, 1979). Nós aplicamos os códigos computacionais descritos no Capítulo anterior aos sistemas eletrônicos  $A^2\Delta - X^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma - X^2\Pi$  e  $C^2\Sigma - X^2\Pi$ . Com isso, nós obtivemos os números de onda vibracional (em  $\text{cm}^{-1}$ ), os fatores de Franck-Condon e seus respectivos r-centróides, as probabilidades de emissão espontâneas e as forças de oscilador de diversas bandas vibracionais para esses 3 sistemas eletrônicos. As curvas de energia potencial de Klein-Dunham relativas a esses estados eletrônicos são mostradas na **Figura 4.1**.

De acordo com Huber & Herzberg (1979), o estado eletrônico  $A^2\Delta$  possui energia  $T_e = 23.189,9 \text{ cm}^{-1}$  e energia de dissociação,  $D_e = 22.216,768 \text{ cm}^{-1}$ . No sistema  $A^2\Delta - X^2\Pi$ , nós trabalhamos com 6 níveis vibracionais excitados e 7 níveis vibracionais pertencentes ao estado eletrônico fundamental. Usando os momentos de transição eletrônicas de van Dishoeck (1987), nós obtivemos as probabilidades de emissão espontâneas e as forças de oscilador das principais bandas puramente vibracionais pertencentes a esse sistema. Os resultados aparecem mostrados na **Tabela 4.1** que contém, também, os números de onda vibracional das origens das bandas (em  $\text{cm}^{-1}$ ), os fatores de Franck-Condon associados e os tempos de vida radiativos dos níveis vibracionais superiores.

Analisando os resultados contidos na tabela, podemos constatar que as bandas vibracionais diagonais; ou seja, aquelas para as quais  $v' = v''$ , são as mais

intensas. Dentre elas, a transição  $v'=0 \rightarrow v''=0$ , apresentando uma probabilidade de emissão espontânea  $A_{00} = 2,02 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  e força de oscilador  $f_{00} \sim 0,006$ .

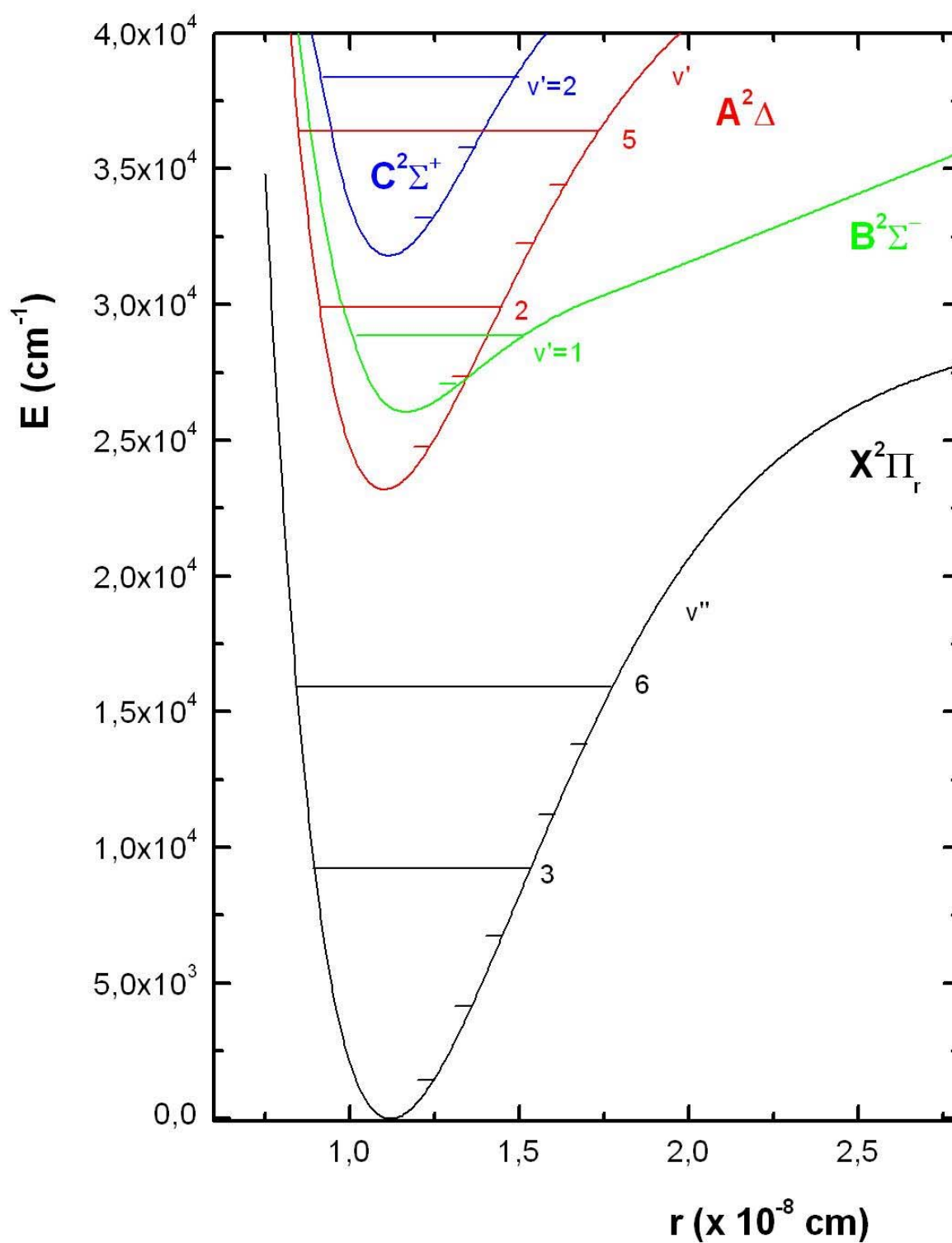
No estado eletrônico excitado  $A^2\Delta$ , os tempos de vida radiativos crescem com o aumento do número quântico vibracional e valem  $\tau_{v'=0} = 483,6$ ,  $\tau_{v'=1} = 530,7$ ,  $\tau_{v'=2} = 611,4$ ,  $\tau_{v'=3} = 692,4$ ,  $\tau_{v'=4} = 765,3$  e  $\tau_{v'=5} = 1010,9$  ns. Os resultados aqui apresentados diferem menos que 10% dos valores experimentais ( $\tau_{v'=0} = 535$  e  $\tau_{v'=1} = 540$  ns) obtidos por Hinze, Lie & Liu (1975). Vale ressaltar que esses autores levaram em conta a estrutura rotacional-vibracional do radical para o cálculo dos tempos de vida radiativos, enquanto que os nossos valores são puramente vibracionais.

O estado excitado  $B^2\Sigma$  do CH possui energia eletrônica,  $T_e = 26.044,00 \text{ cm}^{-1}$  (Huber & Herzberg, 1979) e energia de dissociação,  $D_e = 13.509,845 \text{ cm}^{-1}$ . As constantes espectroscópicas vibracionais associadas a esse estado são elevadas ( $\omega_e \sim 2250$  e  $\omega_e x_e \sim 230 \text{ cm}^{-1}$ ; ver **Tabela 3.1**) o que interfere sobremaneira na curva de energia potencial que é pouco profunda, comportando apenas 2 níveis ligados, conforme apresentamos na **Figura 4.1**. Desse modo, nós trabalhamos com 2 níveis excitados e 5 níveis vibracionais no estado fundamental. Os principais resultados obtidos com esse sistema são mostrados na **Tabela 4.2** onde se verifica que  $v'=0 \rightarrow v''=0$  é a transição mais intensa, apresentando uma probabilidade de emissão espontânea,  $A_{00} = 3,36 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , e força de oscilador,  $f_{00} \sim 0,004$ .

Para os níveis puramente vibracionais do estado eletrônico excitado, os tempos de vida radiativos valem  $\tau_{v'=0} = 271,6$  e  $\tau_{v'=1} = 333,9$  ns. Esses resultados estão de razoável acordo com aqueles experimentais, disponíveis na literatura, como por exemplo,  $\tau_{v'=0} = 260$  e  $\tau_{v'=1} = 400$  ns obtidos por Hinze, Lie & Liu (1975) e  $\tau_{v'=0} = 345$  e  $\tau_{v'=1} = 400$  ns, deduzidos por Brzozowski, Bunker, Elander et al (1976).

O estado excitado  $C^2\Sigma$  do radical metilideno possui uma energia eletrônica  $T_e = 31.801,5 \text{ cm}^{-1}$  e energia de dissociação,  $D_e = 16.010,51 \text{ cm}^{-1}$  (Huber & Herzberg, 1979). Para o estudo do sistema  $C^2\Sigma - X^2\Pi$  nós utilizamos 3 níveis vibracionais excitados e 6 níveis vibracionais pertencentes ao estado eletrônico fundamental (**Tabela 4.3**). Do mesmo modo que para os outros dois sistemas

eletrônicos estudados do radical, verifica-se que  $\nu' = 0 \rightarrow \nu'' = 0$  se constitui na banda vibracional mais intensa, apresentando probabilidade de emissão espontânea  $A_{00} = 1,09 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  e força de oscilador,  $f_{00} \sim 0,004$ . Quando se compara os resultados obtidos entre os três sistemas eletrônicos verifica-se que, para  $\nu' = 0$  e  $\nu'' = 1, 2$  e  $3$  do sistema (C-X), as forças de oscilador são quase duas ordens de grandeza inferiores àquelas obtidas nos sistemas (A-X) e (B-X). A **Tabela 4.3** também revela que o tempo de vida radiativo do nível vibracional  $\nu' = 0$  vale  $\tau_{\nu'=0} = 91,7 \text{ ns}$ , enquanto que Hinze, Lie & Liu (1975) obtiveram um tempo de vida de 89,0 ns.



**Figura 4.1** - Potenciais de Klein-Dunham para o radical CH em seus estados eletrônicos  $X^2\Pi_r$ ,  $A^2\Delta$ ,  $B^2\Sigma^-$  e  $C^2\Sigma^+$ .

**Tabela 4.1** – Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos do sistema (A - X) do radical CH

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	$\nu_{v'v''}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) FCF $A_{v'v''}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) $f_{v'v''}$
0	23217,49 9,91(-01) 2,02(+06) 5,62(-03)	25954,89 9,04(-03) 4,14(+01) 9,23(-08)					
1	20485,03 8,61(-03) 4,59(+04) 1,64(-04)	23222,43 9,79(-01) 1,81(+06) 5,03(-03)	25766,53 1,06(-02) 2,56(+03) 5,78(-06)				
2	17878,61 6,92(-04) 2,02(+03) 9,49(-06)	20616,01 9,46(-03) 6,90(+04) 2,43(-04)	23160,11 9,80(-01) 1,61(+06) 4,49(-03)	25510,91 6,45(-03) 1,84(+04) 4,25(-05)			
3	15398,23 2,55(-05) 6,67(+01) 4,22(-07)	18135,63 1,93(-03) 5,11(+03) 2,33(-05)	20679,73 5,38(-03) 1,51(+04) 5,30(-05)	23030,53 9,85(-01) 1,40(+06) 3,96(-03)	25188,03 8,82(-04) 5,82(+04) 1,38(-04)	27152,23 6,10(-03) 2,32(+03) 4,72(-06)	
4			18325,39 3,69(-03) 8,27(+03) 3,69(-05)	20676,19 6,78(-04) 1,52(+04) 5,34(-05)	22833,69 9,83(-01) 1,18(+06) 3,40(-03)	24797,89 2,56(-03) 1,07(+01) 2,61(-08)	
5				18447,89 6,15(-03) 1,07(+04) 4,69(-05)	20605,39 1,91(-03) 5,68(+04) 2,00(-04)	22569,59 9,55(-01) 9,46(+05) 2,79(-03)	
6					18503,13 1,00(-02) 1,16(+04) 5,09(-05)	20467,33 1,84(-02) 4,09(+04) 1,47(-04)	
$\Sigma A_{v'v''}(\text{s}^{-1})$	2,07(+06)	1,88(+06)	1,64(+06)	1,44(+06)	1,31(+06)	9,90(+05)	
$\tau_{v'}(\text{ns})$	483,6	530,7	611,4	692,4	765,3	1010,9	

Os números entre parênteses representam potências de 10. Ex.:  $9,91(-01) = 9,91 \times 10^{-1}$ .

Para cada conjunto de dados, a partir do nível vibracional  $v''$ , os resultados aparecem dispostos na seguinte ordem; 1º entrada: números de onda vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ ); 2º entrada: fatores de Franck-Condon; 3º entrada: probabilidades de emissão espontâneas ( $\text{s}^{-1}$ ); 4º entrada: forças de oscilador.

As duas últimas linhas representam as somatórias das probabilidades de emissão espontâneas e os respectivos tempos de vida radiativos.

**Tabela 4.2** - Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos do sistema (B - X) do radical CH

$v'' \backslash v'$	0	1	
0	25698,51	27489,51	$\nu_{v'v''}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	7,72(-01)	1,85(-01)	FCF
	3,36(+06)	1,40(+06)	$A_{v'v''}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
	3,81(-03)	1,39(-03)	$f_{v'v''}$
1	22966,05	24757,05	
	1,91(-01)	3,43(-01)	
	2,97(+05)	1,19(+06)	
	4,23(-04)	1,46(-03)	
2	20359,63	22150,63	
	3,38(-02)	2,91(-01)	
	2,42(+04)	3,18(+05)	
	4,37(-05)	4,86(-04)	
3	17879,25	19670,25	
	2,38(-03)	1,44(-01)	
	8,35(+01)	8,55(+04)	
	1,96(-07)	1,66(-04)	
4		17315,91	
		2,55(-02)	
		1,33(+03)	
		3,32(-06)	
$\Sigma A_{v'v''}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	3,68(+06)	2,99(+06)	
$\tau_{v'}$ (ns)	271,6	333,9	

Os números entre parênteses representam potências de 10. Ex.: 7,72(-01) = 7,72x10<sup>-1</sup>.  
 Para cada conjunto de dados, a partir do nível vibracional  $v''$ , os resultados aparecem dispostos na seguinte ordem; 1° entrada: números de onda vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ ); 2° entrada: fatores de Franck-Condon; 3° entrada: probabilidades de emissão espontâneas ( $\text{s}^{-1}$ ); 4° entrada: forças de oscilador.  
 As duas últimas linhas representam as somatórias das probabilidades de emissão espontâneas e os respectivos tempos de vida radiativos.

**Tabela 4.3** - Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos do sistema (C - X) do radical CH

$v'' \backslash v'$	0	1	2	
0	31778,06			$\nu_{v'v''}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	9,99(-01)			FCF
	1,09(+07)			$A_{v'v''}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
	4,03(-03)			$f_{v'v''}$
1	29045,60	31658,13		
	1,77(-04)	9,97(-01)		
	9,15(+02)	9,81(+06)		
	4,07(-07)	3,67(-03)		
2	26439,18	29051,71	31419,52	
	3,69(-04)	3,10(-04)	9,82(-01)	
	9,29(+02)	1,56(+03)	8,55(+06)	
	4,98(-07)	6,92(-07)	3,25(-03)	
3	23958,80	26571,33	28939,14	
	9,28(-06)	2,08(-03)	6,41(-03)	
	1,03(+01)	5,45(+03)	3,13(+04)	
	6,73(-09)	2,89(-06)	1,40(-05)	
4		24216,99	26584,80	
		1,62(-05)	9,37(-03)	
		1,98(+01)	2,46(+04)	
		1,27(-08)	1,31(-05)	
5			24356,50	
			2,83(-07)	
			3,64(-01)	
			2,30(-10)	
$\Sigma A_{v'v''}(\text{s}^{-1})$	1,09(+07)	9,82(+06)	8,61(+06)	
$\tau_{v'}$ (ns)	91,7	101,9	116,2	

Os números entre parênteses representam potências de 10. Ex.: 9,99(-01) = 9,99x10<sup>-1</sup>.

Para cada conjunto de dados, a partir do nível vibracional  $v''$ , os resultados aparecem dispostos na seguinte ordem; 1° entrada: números de onda vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ ); 2° entrada: fatores de Franck-Condon; 3° entrada: probabilidades de emissão espontâneas ( $\text{s}^{-1}$ ); 4° entrada: forças de oscilador.

As duas últimas linhas representam as somatórias das probabilidades de emissão espontâneas e os respectivos tempos de vida radiativos.

## 4.2 CIANOGENÍO (CN)

Em virtude de sua importância nos processos de combustão, o cianogênio é um dos radicais mais extensivamente estudados na fase vapor. Os sistemas eletrônicos vermelho (A-X) e violeta (B-X) possuem todas as transições rotacionais-vibracionais catalogadas (Brocklehurst, Herbert, Innanen et al., 1971). Em Astrofísica ele é observado no Sol (fotosfera e manchas) em atmosferas estelares, comas cometárias, gigantes vermelhas e em várias estruturas do MI (McKellar, 1940; Swings, dufay & Haser 1957; Swings & Dufay, 1958; Jefferts, Penzias & Wilson 1970; Krishna Swamy, 1981; A'Hearn, Hanish & Thuber, 1980; Cosmovici, Bierman & Arpigny, 1982; Crane, 1992).

Os espectros ópticos da coma de um cometa ativo são dominados pelos perfis de emissão, com comprimentos de onda  $\lambda_{3880}$ ,  $\lambda_{5160}$  e  $\lambda_{4050}$ , pertencentes às bandas moleculares (0,0) do CN e  $C_2$ , e (0,0,0) do  $C_3$ , respectivamente (A'Hearn & Festou, 1990). No caso do cianogênio, as linhas de emissão da banda (0,0) situam-se em uma região do espectro eletromagnético em que o espectro solar é altamente variável. Essa variabilidade acarreta em uma influência direta sobre o fator-g de eficiência fluorescente do radical, o chamado efeito Swings, inicialmente estudado em detalhes por Tatum (1984) e Tatum & Gillespie (1977). Em cometas periódicos, para a distância heliocêntrica padrão  $r = 1,0$  UA, as taxas de produção do radical variam entre  $10^{25}$  e  $10^{26}$  moléculas/s o que representa menos que 1% das taxas de produção da água, a mais abundante componente cometária (A'Hearn & Millis, 1980; Newburn & Spinrad, 1984, 1985; A'Hearn, Millis, Shleicher et al., 1995).

Neste Trabalho, nós estudamos algumas bandas puramente vibracionais dos sistemas eletrônicos  $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$  e  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  do radical CN. As curvas de energia potencial de Klein-Dunham para esses três estados eletrônicos, obtidas a partir da aplicação das constantes espectroscópicas do radical no Programa **TRAPRB**, são apresentadas na **Figura 4.2**. As **Tabelas 4.4** e **4.5** mostram os números de onda vibracional das origens das bandas (em  $\text{cm}^{-1}$ ), os fatores de Franck-Condon, as probabilidades de emissão espontâneas (em  $\text{s}^{-1}$ ), as forças de oscilador e os tempos de vida radiativos referentes a diversos níveis vibracionais dos

estados excitados, respectivamente. Esses resultados foram obtidos considerando-se a variação do momento de transição eletrônica com a distância internuclear, determinada a partir de dados fornecidos por Knowles, Wernwer, Hay et al. (1988), tanto para o sistema vermelho quanto para o violeta.

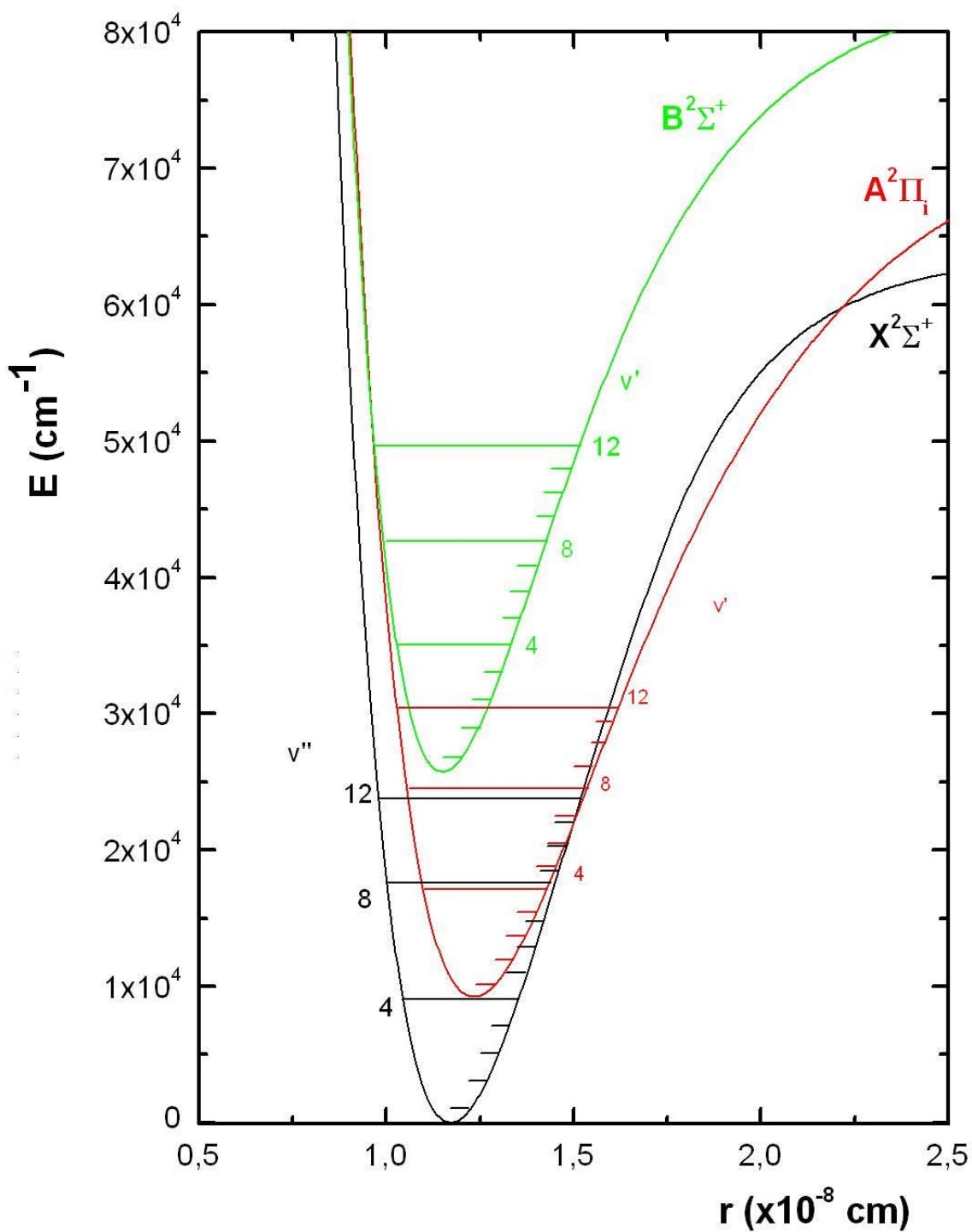
O estado eletrônico  $A^2\Pi$  do radical CN possui uma energia de dissociação,  $D_e = 53.475 \text{ cm}^{-1}$  e  $T_e = 9.245,28 \text{ cm}^{-1}$  (Huber & Herzberg, 1979). No sistema (A-X) nós trabalhamos com 13 níveis vibracionais excitados e 13 níveis pertencentes ao estado eletrônico fundamental. A análise da **Tabela 4.4** permite concluir que a transição  $v'=1 \rightarrow v'=0$  é mais intensa, apresentando  $A_{10} = 7,77 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  e  $f_{10} \sim 0,002$ , respectivamente, para a probabilidade de emissão espontânea e força de oscilador.

Muitos esforços têm sido dedicados no sentido de se determinar tempos de vida radiativos confiáveis para o sistema vermelho no radical CN. Os resultados experimentais (Duric, Erman & Larsson, 1978; Katayama, Miller & Bondybey, 1979; Conley, Halpern, Wood et al., 1980; Taherian & Slinger, 1984) diferem dos resultados teóricos (Cartwright & Hay, 1982; Larsson, Siegbahn & Agren 1983). Duric, Erman & Larsson (1978) encontraram um valor de  $4,2 \mu\text{s}$  para o tempo de vida do nível vibracional  $v' = 0$  do estado eletrônico  $A^2\Pi$ . Esse resultado foi confirmado através do método laser de fluorescência induzida (LIF) realizado por Katayama, Miller & Bondybey (1979). Contudo, medidas posteriores de Conley, Halpern, Wood (1980) resultaram em um tempo de vida consideravelmente elevado ( $7,3 \pm 1,5 \mu\text{s}$ ). A partir de uma análise do espectro solar, Sneden e Lambert (1982) encontraram tempos de vida de  $14,2 \mu\text{s}$  para  $v' = 0$ , e  $5,2 \mu\text{s}$  para  $v' = 10$ . Os valores que obtivemos neste trabalho ( $\tau_{v'=0} = 11,3 \mu\text{s}$  e  $\tau_{v'=10} = 5,2 \mu\text{s}$ , ver **Tabela 4.3**) estão de razoável acordo com os resultados de Sneden & Lambert (1982).

No sistema violeta (B-X), a energia eletrônica do estado superior,  $B^2\Sigma^+$ , vale  $T_e = 25.752 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que a energia de dissociação vale  $D_e = 57.951,27 \text{ cm}^{-1}$  (Huber & Herzberg, 1979). Do mesmo modo que para o sistema eletrônico anterior, nós trabalhamos com 13 níveis puramente vibracionais nos estados excitado e fundamental. Os resultados obtidos com a aplicação das constantes espectroscópicas aos programas descritos no **Capítulo 3** são mostrados na **Tabela 4.5**. A tabela indica que a transição  $v'=0 \rightarrow v''=0$ , com números de onda vibracional  $\nu = 25.797,88 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 3,2 \text{ eV}$ ), é a mais intensa, apresentando uma força

de oscilador,  $f_{00} \sim 0,04$ , e uma probabilidade de ocorrência de  $\sim 1,7 \times 10^7$  transições por segundo.

Para os 6 primeiros níveis vibracionais do estado eletrônico  $B^2\Sigma^+$ , os tempos de vida radiativos experimentais, variam de 60,8 a 67,3 ns (Luk & Bersohn, 1973; Jackson, 1974; Duric, Erman & Larsson (1978). Nossos resultados mostram um desvio médio de  $\sim 12\%$  em relação a esses valores experimentais, uma vez que a tabela indica que os tempos de vida radiativos variaram entre  $\tau_{v'=0} = 54,2$  e  $\tau_{v'=5} = 61,3$  ns.



**Figura 4.2** - Potenciais de Klein-Dunham para o radical CN em seus estados eletrônicos  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi_1$  e  $B^2\Sigma^+$ .

**Tabela 4.4** - Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos para o sistema eletrônico (A-X) do radical CN (sistema vermelho)

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	$\nu_{v'v''}$ (cm <sup>-1</sup> ) FCF $A_{v'v''}$ (s <sup>-1</sup> ) $f_{v'v''}$
0	9117,38	10904,69	12666,67	14403,25	16114,37									
	4,94(-01)	3,22(-01)	1,28(-01)	4,08(-02)	1,15(-02)									
	6,25(+04)	7,77(+04)	5,13(+04)	1,04(00)	3,39(+02)									
	2,35(-03)	1,96(-03)	9,60(-04)	4,80(-06)	1,57(-04)									
1	7075,00	8862,30	10624,28	12360,87	14071,98	15757,57	17417,54							
	3,73(-01)	4,24(-02)	2,38(-01)	1,96(-01)	9,62(-02)	3,68(-02)	1,23(-02)							
	2,13(+04)	5,00(+03)	5,24(+04)	2,53(+04)	1,04(+04)	2,75(+03)	1,77(+03)							
	1,27(-03)	1,91(-04)	1,39(-03)	3,65(-04)	1,20(-04)	4,55(-04)	3,22(-04)							
2	5058,87	6846,17	8608,15	10344,73	12055,85	13741,44	15401,41	17035,71						
	1,14(-01)	3,47(-01)	1,38(-02)	9,61(-02)	1,82(-01)	1,35(-01)	6,88(-02)	2,84(-02)						
	2,17(+03)	1,77(+04)	1,56(+03)	7,22(+04)	5,50(+04)	3,10(+04)	5,34(+04)	3,11(+04)						
	2,54(-04)	1,13(-03)	6,33(-05)	1,42(-03)	8,33(-04)	3,74(-04)	6,75(-04)	3,22(-04)						
3	3069,05	4856,35	6618,33	8354,92	10066,03	11751,62	13411,59	15045,89	16654,43					
	1,82(-02)	2,26(-01)	2,05(-01)	9,28(-02)	1,41(-02)	1,22(-01)	1,43(-01)	9,64(-02)	4,90(-02)					
	6,93(+01)	3,75(+03)	9,28(+03)	1,92(+04)	6,14(+04)	7,12(+04)	6,94(+04)	6,91(+04)	4,97(+04)					
	2,21(-05)	4,77(-04)	6,35(-04)	5,38(-04)	1,27(-03)	1,13(-03)	1,16(-03)	9,15(-04)	5,38(-04)					
4		2892,90	4654,88	6391,46	8102,58	9788,16	11448,13	13082,43	14690,98	16273,71	17830,54			
		5,62(-02)	2,88(-01)	7,90(-02)	1,51(-01)	2,50(-03)	5,75(-02)	1,23(-01)	1,11(-01)	6,95(-02)	3,52(-02)			
		1,77(+02)	4,16(+03)	9,29(+03)	2,50(+03)	3,76(+04)	1,61(+04)	5,44(+04)	7,33(+04)	6,51(+04)	4,51(+04)			
		6,35(-05)	5,76(-04)	3,99(-04)	7,39(-05)	8,17(-04)	3,68(-04)	9,54(-04)	1,02(-03)	7,37(-04)	4,25(-04)			
5			2717,84	4454,42	6165,54	7851,12	9511,10	11145,40	12753,94	14336,67	15893,51	17424,38	18929,23	
			1,08(-01)	2,95(-01)	1,19(-02)	1,57(-01)	3,27(-02)	1,41(-02)	8,54(-02)	1,09(-01)	8,49(-02)	5,05(-02)	2,55(-02)	
			2,77(+02)	3,14(+03)	1,35(+04)	4,62(+02)	5,10(+03)	3,54(+03)	3,46(+04)	6,63(+04)	7,32(+04)	5,97(+04)	4,01(+04)	
			1,13(-04)	2,31(-04)	6,18(-04)	1,45(-05)	1,69(-04)	8,54(-05)	6,38(-04)	9,67(-04)	8,69(-04)	5,90(-04)	3,35(-04)	
6				2543,86	4254,98	5940,56	7600,54	9234,83	10843,38	12426,11	13982,95	15513,82	17018,67	
				1,62(-01)	2,57(-01)	1,93(-03)	1,24(-01)	7,21(-02)	4,26(-06)	4,60(-02)	9,29(-02)	9,14(-02)	6,42(-02)	
				3,67(+03)	4,03(+02)	1,26(+04)	8,87(+03)	1,01(+04)	1,48(-02)	1,70(+04)	5,16(+04)	7,25(+04)	7,01(+04)	
				5,55(-04)	3,18(-05)	6,14(-04)	4,60(-04)	3,54(-04)	3,77(-10)	3,30(-04)	7,92(-04)	9,04(+04)	7,25(-04)	

Tabela 4.4 (cont.)

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
7						4056,53	5716,50	7350,80	8959,35	10542,08	12098,91	13629,79	15134,63	$\nu_{v''} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
						1,94(-01)	2,86(-02)	7,51(-02)	9,89(-02)	1,00(-02)	1,61(-02)	6,75(-02)	8,77(-02)	FCF
						7,31(+01)	8,42(+02)	4,76(+03)	1,24(+04)	2,26(+03)	5,36(+03)	3,43(+04)	6,39(+04)	$A_{v''} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
						6,21(-06)	7,73(-05)	2,64(-04)	4,63(-04)	6,09(-05)	1,10(-04)	5,53(-04)	8,37(-04)	$f_{v''}$
8							3859,05	5493,35	7101,90	8684,63	10241,46	11772,34	13277,18	
							1,26(-01)	6,89(-02)	3,17(-02)	1,04(-01)	3,29(-02)	1,45(-03)	4,03(-02)	
							9,67(+02)	1,75(+03)	1,76(+03)	1,17(+04)	6,55(+03)	4,05(+02)	1,86(+04)	
							1,95(-04)	1,74(-04)	1,05(-04)	4,66(-04)	1,87(-04)	8,76(-06)	3,17(-04)	
9								3662,54	5271,09	6853,81	8410,65	9941,53	11446,37	
								6,66(-02)	1,05(-01)	5,84(-03)	9,03(-02)	5,66(-02)	2,05(-03)	
								4,25(+02)	2,29(+03)	2,70(+02)	9,05(+03)	1,01(+04)	6,35(+02)	
								9,49(-05)	2,48(-04)	1,72(-05)	3,84(-04)	3,07(-04)	1,45(-05)	
10									3466,97	5049,69	6606,53	8137,41	9642,25	
									2,46(-02)	1,25(-01)	4,60(-04)	6,46(-02)	7,24(-02)	
									1,27(+02)	2,37(+03)	2,96(+01)	5,75(+03)	1,16(+04)	
									3,17(-05)	2,79(-04)	2,04(-06)	2,61(-04)	3,74(-04)	
11											4829,16	6360,03	7864,88	
											1,28(-01)	1,19(-02)	3,67(-02)	
											2,07(+03)	5,11(+02)	2,88(+03)	
											2,66(-04)	3,79(-05)	1,39(-04)	
12													6114,31	
													3,29(-02)	
													1,20(+03)	
													9,65(-05)	
$\Sigma A_{v''} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	8,87(+04)	1,04(+05)	1,19(+05)	1,33(+05)	1,44(+05)	1,56(+05)	1,56(+05)	1,75(+05)	1,74(+05)	1,65(+05)	1,93(+05)	1,83(+05)	2,09(+05)	
$\tau_V \text{ (}\mu\text{s)}$	11,3	9,6	8,4	7,5	7,0	6,4	6,4	5,7	5,7	6,1	5,2	5,4	4,8	

Os números entre parênteses representam potências de 10. Ex.:  $4,94(-01) = 4,94 \times 10^{-1}$ .

Para cada conjunto de dados, a partir do nível vibracional  $v''$ , os resultados aparecem dispostos na seguinte ordem; 1° entrada: números de onda vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ ); 2° entrada: fatores de Franck-Condon; 3° entrada: probabilidades de emissão espontâneas ( $\text{s}^{-1}$ ); 4° entrada: forças de oscilador.

As duas últimas linhas representam as somatórias das probabilidades de emissão espontâneas e os respectivos tempos de vida radiativos.

**Tabela 4.5** - Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos para o sistema eletrônico (B-X) do radical CN (sistema violeta)

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	$\nu_{v'v''}$ (cm <sup>-1</sup> )	FCF	$A_{v'v''}$ (s <sup>-1</sup> )	$f_{v'v''}$
0	25797,88	27921,38	30004,48	32047,18	34049,48												
	9,13(-01)	8,56(-02)	1,46(-03)	4,74(-06)	7,49(+07)												
	1,68(+07)	1,42(+06)	1,38(+04)	5,19(+02)	1,06(+01)												
	3,79(-02)	2,73(-03)	2,30(-05)	7,58(-07)	1,37(-08)												
1	23755,49	25878,99	27962,09	30004,79	32007,09	33968,99	35890,49										
	8,03(-02)	7,66(-01)	1,51(-01)	3,30(-03)	3,27(-05)	2,98(-06)	8,67(-08)										
	1,53(+06)	1,39(+07)	2,42(+06)	2,65(+04)	2,40(+03)	2,86(+01)	6,61(00)										
	4,06(-03)	3,11(-02)	4,64(-03)	4,41(-05)	3,52(-06)	3,72(-08)	7,70(-09)										
2	21739,36	23862,86	25945,96	27988,66	29990,96	31952,86	33874,36	35755,46									
	6,36(-03)	1,32(-01)	6,56(-01)	2,01(-01)	4,84(-03)	1,20(-04)	6,60(-06)	4,33(-07)									
	1,10(+05)	2,53(+06)	1,17(+07)	3,10(+06)	3,11(+04)	6,60(+03)	3,38(+01)	2,50(+01)									
	3,48(-04)	6,67(-03)	2,60(-02)	5,93(-03)	5,19(-05)	9,70(-06)	4,41(-08)	2,93(-08)									
3	19749,54	21873,04	23956,14	25998,84	28001,14	29963,04	31884,54	33765,64	35606,34								
	4,08(-04)	1,58(-02)	1,62(-01)	5,77(-01)	2,39(-01)	5,67(-03)	3,15(-04)	1,00(-05)	1,47(-06)								
	6,34(+03)	2,75(+05)	3,16(+06)	9,99(+06)	3,54(+06)	2,64(+04)	1,39(+04)	1,16(+01)	6,67(+01)								
	2,44(-05)	8,62(-04)	8,25(-03)	2,22(-02)	6,77(-03)	4,41(-05)	2,05(-05)	1,53(-08)	7,89(-08)								
4		19909,58	21992,68	24035,38	26037,68	27999,58	29921,08	31802,18	33642,88	35443,18	37203,08						
		1,36(-03)	2,61(-02)	1,78(-01)	5,20(-01)	2,68(-01)	5,62(-03)	6,75(-04)	1,07(-05)	3,88(-06)	2,65(-08)						
		2,14(+04)	4,60(+05)	3,52(+06)	8,74(+06)	3,80(+06)	1,53(+04)	2,46(+04)	9,13(00)	1,39(+02)	8,71(00)						
		8,10(-05)	1,43(-03)	9,13(-03)	1,93(-02)	7,26(-03)	2,56(-05)	3,64(-05)	1,21(-08)	1,66(-07)	9,44(-09)						
5			20055,65	22098,35	24100,65	26062,55	27984,05	29865,15	31705,85	33506,15	35266,05	36985,55	38664,65				
			2,83(-03)	3,62(-02)	1,84(-01)	4,81(-01)	2,90(-01)	4,72(-03)	1,25(-03)	6,86(-06)	8,41(-06)	1,83(-07)	5,67(-09)				
			4,51(+04)	6,41(+05)	3,68(+06)	7,82(+06)	3,90(+06)	3,83(+03)	3,81(+04)	2,10(+02)	2,35(+02)	2,87(+01)	2,43(+01)				
			1,68(-04)	1,97(-03)	9,50(-03)	1,73(-02)	7,48(-03)	6,44(-06)	5,68(-05)	2,80(-07)	2,84(-07)	3,15(-08)	2,44(-10)				
6				20187,79	22190,09	24151,99	26073,49	27954,59	29795,29	31595,59	33355,49	35074,99	36754,09				
				4,69(-03)	4,52(-02)	1,82(-01)	4,57(-01)	3,06(-01)	3,21(-03)	2,05(-03)	8,31(-07)	1,54(-05)	7,58(-07)				
				7,59(+04)	8,06(+05)	3,71(+06)	7,16(+06)	3,89(+06)	4,29(+02)	5,31(+04)	1,10(+03)	3,24(+02)	7,59(+01)				
				2,79(-04)	2,45(-03)	9,54(-03)	1,58(-02)	7,46(-03)	7,24(-07)	7,98(-05)	1,36(-06)	3,95(-07)	8,43(-08)				

Tabela 4.5 (cont.)

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	$\nu_{v''}$ (cm <sup>-1</sup> )	FCF	$A_{v''}$ (s <sup>-1</sup> )	$f_{v''}$
7						22267,95	24189,45	26070,55	27911,25	29711,55	31471,45	33190,95	34870,05				
						5,29(-02)	1,74(-01)	4,46(-01)	3,15(-01)	1,50(-03)	3,07(-03)	4,46(-06)	2,41(-05)				
						9,47(+05)	3,65(+06)	6,70(+06)	3,77(+06)	1,49(+04)	6,72(+04)	1,37(+02)	3,52(+02)				
						2,86(-03)	9,35(-03)	1,48(-02)	7,25(-03)	2,53(-05)	1,02(-04)	1,86(-07)	4,34(-07)				
8							22332,00	24213,10	26053,80	27854,10	29614,00	31333,50	33012,60				
							5,93(-02)	1,63(-01)	4,45(-01)	3,18(-01)	2,31(-04)	4,21(-03)	4,45(-05)				
							1,06(+06)	3,52(+06)	6,39(+06)	3,56(+06)	5,73(+04)	7,72(+04)	7,13(+03)				
							3,19(-03)	8,99(-03)	1,41(-02)	6,87(-03)	9,79(-05)	1,18(-04)	9,80(+06)				
9								22382,29	24222,99	26023,29	27783,19	29502,69	31181,79				
								6,43(-02)	1,49(-01)	4,54(-01)	3,14(-01)	1,94(-04)	5,30(-03)				
								1,15(+06)	3,34(+06)	6,20(+06)	3,26(+06)	1,12(00)	7,99(+04)				
								3,44(-03)	8,54(-03)	1,37(-02)	6,34(-03)	1,93(-09)	1,23(-04)				
10									22418,87	24219,17	25979,07	27698,57	29377,67				
									6,83(-02)	1,33(-01)	4,72(-01)	3,04(-01)	2,33(-03)				
									1,21(+06)	3,13(+06)	6,12(+06)	2,89(+06)	2,60(+05)				
									3,61(-03)	7,99(-03)	1,36(-02)	5,66(-03)	4,52(-04)				
11											24201,70	25921,20	27600,30				
											1,15(-01)	4,96(-01)	2,58(-01)				
											2,89(+06)	6,10(+06)	2,47(+06)				
											7,40(-03)	1,36(-02)	4,85(-03)				
12													25849,73				
													5,28(+01)				
													6,14(+06)				
													1,38(-02)				
$\Sigma A_{v''}$ (s <sup>-1</sup> )	1,85(+07)	1,81(+07)	1,78(+07)	1,73(+07)	1,68(+07)	1,63(+07)	1,58(+07)	1,53(+07)	1,47(+07)	1,30(+07)	1,24(+07)	9,08(+06)	8,96(+06)				
$\tau_{v''}$ (ns)	54,2	55,1	56,2	57,6	59,5	61,3	63,3	65,4	67,8	77,2	87,0	110,3	111,6				

Os números entre parênteses representam potências de 10. Ex.: 9,13(-01) = 9,13x10<sup>-1</sup>.

Para cada conjunto de dados, a partir do nível vibracional  $v''$ , os resultados aparecem dispostos na seguinte ordem; 1° entrada: números de onda vibracional (cm<sup>-1</sup>); 2° entrada: fatores de Franck-Condon; 3° entrada: probabilidades de emissão espontâneas (s<sup>-1</sup>); 4° entrada: forças de oscilador.

As duas últimas linhas representam as somatórias das probabilidades de emissão espontâneas e os respectivos tempos de vida radiativos.

### 4.3 MONÓXIDO DE CARBONO (CO)

O monóxido de carbono (CO) é observado em cometas, atmosferas planetárias, nas diversas estruturas presentes no MI, nas atmosferas do Sol (fotosfera e manchas) e de estrelas mais frias e na Supernova 1987a (Penzias, Solomon, Jefferts et al., 1972; Dickman, 1976; Feldman & Brune, 1976; Feldman, Weaver, Festou et al., 1980; Oliva, Moorwood & Danziger, 1987; Bouchet, Slezak, Le Bertre et al., 1989). O CO é rotineiramente utilizado para mapear a estrutura de nuvens da Galáxia e, do mesmo modo, como uma espécie traçadora do gás presente em galáxias externas.

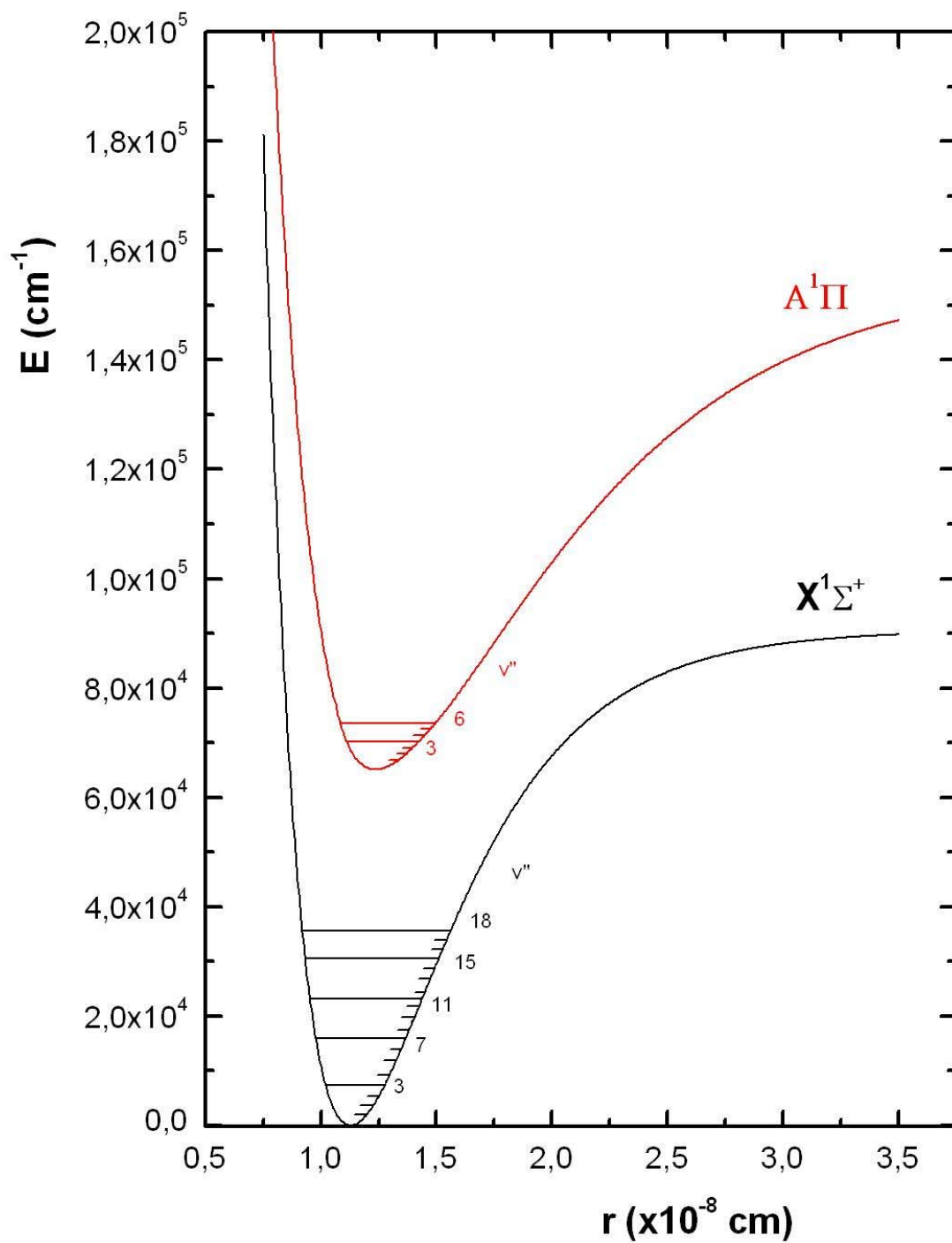
Nas nuvens interestelares do MI, o CO pode ser convenientemente observado por meio de transições rotacionais que se situam em comprimentos de onda milimétricos. Sua densidade é elevada; depois do H<sub>2</sub> ela é a espécie mais abundante sendo, no mínimo, uma ordem de grandeza mais abundante do que qualquer outra molécula. A razão para isso é que o CO apresenta uma constante rotacional B que a torna muito favorável à observação. Do mesmo modo, as diferenças de energia entre os níveis rotacionais inferiores do estado eletrônico fundamental, correspondem à temperaturas que são, normalmente, compatíveis com aquelas temperaturas cinéticas reinantes nas nuvens moleculares densas. Além disso, o CO possui um baixo momento de dipolo elétrico,  $\mu_{el} = 0,11D$ . Com isso, as transições rotacionais são facilmente excitadas, em emissão, à modestas densidades. Portanto, o CO é observado tanto em nuvens interestelares difusas, quanto em nuvens moleculares densas.

Em contraste com o CO, o H<sub>2</sub> – principal constituinte molecular das nuvens, não é diretamente detectado. Isso porque seus níveis rotacionais têm espaçamentos desfavoráveis; a transição rotacional  $J = 2 \rightarrow 0$  corresponde a uma temperatura cinética de ~ 509 K, muito superior àquela temperatura típica (~ 10 K) reinante nos “cores” das nuvens moleculares densas do MI. Além disso, como o hidrogênio molecular não possui momento de dipolo permanente, suas probabilidades de emissão espontâneas são muito baixas. Desse modo, uma vez que o H<sub>2</sub> não é diretamente observado, usa-se o CO como espécie auxiliar, com o intuito de inferir as abundâncias do gás e deduzir as propriedades físicas

(temperaturas e densidades) das nuvens do MI, assim como a distribuição, massas e estruturas do material molecular presente em galáxias externas.

De acordo com A'Hearn & Festou (1990), CO e CO<sub>2</sub> são as únicas espécies moleculares neutras com abundâncias maiores que 1%, daquela obtida para a água no Cometa Halley. As bandas de emissão do monóxido de carbono possuem baixos fatores de eficiência fluorescente, de modo que o CO não é facilmente observado em todos os cometas. Ele é detectado principalmente em cometas brilhantes e naqueles classificados com elevadas razões poeira-gás. Sua abundância varia de cometa para cometa, desde menos que 1% até mais que 30%, em relação à abundância da água (A'Hearn & Festou, 1990; Feldman, 1990; Ehrenfreund & Charnley, 2000).

Neste Trabalho nós analisamos o sistema eletrônico  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  do CO, também conhecido como “quarto sistema positivo”. De acordo com Huber & Herzberg (1979), a energia eletrônica do estado excitado  $A^1\Pi$  vale  $T_e = 65.075,77 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 8,06 \text{ eV}$ ), enquanto que a energia de dissociação vale  $25.567,8 \text{ cm}^{-1}$ . As curvas de energia potencial de Klein-Dunham são mostradas na **Figura 4.3**, enquanto que a **Tabela 4.6** apresenta os principais resultados decorrentes da aplicação dos códigos computacionais (**Capítulo 3**), a 7 níveis vibracionais excitados e 19 níveis vibracionais no estado eletrônico fundamental. A análise dessa tabela permite concluir que a transição vibracional  $v' = 2 \rightarrow v'' = 0$ , cujo número de onda vibracional vale  $\nu_{20} = 67.680,5 \text{ cm}^{-1}$ , apresenta uma probabilidade de emissão espontânea,  $A_{20} = 4,81 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , e força de oscilador,  $f_{20} \sim 0,03$ , constituindo-se com isso, na banda vibracional mais intensa do quarto sistema positivo. De acordo com a **Tabela 4.6**, os tempos de vida radiativos do estado eletrônico  $A^1\Pi$  crescem ligeiramente com  $v'$ , variando entre  $\tau_{v'=6} = 7,8$  e  $\tau_{v'=6} = 10,9 \text{ ns}$ . Os valores que obtivemos diferem, em média, 15% daqueles obtidos experimentalmente ( $\tau_{v'=0} = 9,9$  a  $\tau_{v'=6} = 9,05 \text{ ns}$ ) por Field, Benoist d'Azy, Lavollée et al (1983).



**Figura 4.3** - Potenciais de Klein-Dunham para os estados eletrônicos  $X^1\Sigma^+$  e  $A^1\Pi$  do radical CO.

**Tabela 4.6** – Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos para o quarto sistema positivo (A - X) do radical CO

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	
0	64748,55	66230,48	67680,50	69103,22	70503,22	71885,10	73253,47	$\nu_{v'v''}$ (cm <sup>-1</sup> )
	1,12(-01)	2,07(-01)	2,08(-01)	1,52(-01)	9,33(-02)	5,33(-02)	3,03(-02)	FCF
	2,04(+07)	4,26(+07)	4,81(+07)	3,92(+07)	2,66(+07)	1,66(+07)	1,02(+07)	$A_{v'v''}$ (s <sup>-1</sup> )
	1,46(-02)	4,26(-02)	3,15(-02)	2,46(-02)	1,60(-02)	9,63(-03)	5,73(-03)	$f_{v'v''}$
1	62605,28	64087,21	65537,23	66959,94	68359,95	69741,83	71110,20	
	2,65(-01)	1,63(-01)	1,98(-02)	6,06(-03)	3,72(-02)	5,12(-02)	4,71(-02)	
	4,04(+07)	2,85(+07)	4,07(+06)	1,17(+06)	8,58(+06)	1,32(+07)	1,34(+07)	
	3,09(-02)	2,08(-02)	2,84(-03)	7,80(-04)	5,50(-03)	8,14(-03)	7,92(-03)	
2	60488,49	61970,42	63420,44	64843,15	66243,15	67625,04	68993,41	
	2,84(-01)	2,35(-03)	9,70(-02)	1,39(-01)	6,98(-02)	1,63(-02)	6,36(-02)	
	3,56(+07)	3,28(+05)	1,60(+07)	2,62(+07)	1,51(+07)	4,21(+06)	2,83(+05)	
	2,93(-02)	2,56(-04)	1,19(-02)	1,86(-02)	1,03(-02)	2,76(-03)	1,78(-04)	
3	58398,11	59880,04	61330,06	62752,78	64152,78	65534,66	66903,03	
	1,96(-01)	7,85(-02)	1,19(-01)	1,88(-03)	4,52(-02)	9,28(-02)	8,07(-02)	
	2,02(+07)	9,27(+06)	1,61(+07)	2,90(+05)	7,90(+06)	1,83(+07)	1,80(+07)	
	1,77(-02)	7,75(-03)	1,28(-02)	2,21(-04)	5,76(-03)	1,28(-02)	1,20(-02)	
4	56334,08	57816,01	59266,03	60688,75	62088,75	63470,63	64839,00	
	9,56(-02)	1,93(-01)	4,21(-03)	9,69(-02)	9,34(-02)	1,23(-02)	4,90(-03)	
	8,05(+06)	1,87(+07)	4,55(+05)	1,26(+07)	1,40(+07)	2,21(+06)	7,75(+05)	
	7,61(-03)	1,68(-02)	3,88(-04)	1,02(-02)	1,08(-02)	1,65(-03)	5,53(-04)	
5	54296,33	55778,26	57228,28	58651,00	60051,00	61432,88	62801,25	
	3,43(-02)	1,89(-01)	5,57(-02)	8,30(-02)	4,58(-03)	9,14(-02)	9,72(-02)	
	2,33(+06)	1,51(+07)	5,00(+06)	8,56(+06)	6,29(+05)	1,31(+07)	1,59(+07)	
	2,37(-03)	1,45(-02)	4,57(-03)	7,46(-03)	5,23(-04)	1,04(-02)	1,21(-02)	
6	52284,79	53766,72	55216,74	56639,46	58039,46	59421,34	60789,71	
	1,01(-02)	1,06(-01)	1,71(-01)	1,11(-03)	9,53(-02)	3,90(-02)	4,51(-03)	
	5,55(+05)	6,81(+06)	1,29(+07)	1,13(+05)	9,34(+06)	4,33(+06)	6,43(+05)	
	6,08(-04)	7,07(-03)	1,27(-02)	1,05(-04)	8,31(-03)	3,68(-03)	5,22(-04)	
7	50299,39	51781,32	53231,34	54654,05	56054,05	57435,94	58804,30	
	2,34(-03)	4,30(-02)	1,71(-01)	6,70(-02)	5,94(-02)	2,15(-02)	9,36(-02)	
	1,03(+05)	2,22(+06)	1,04(+07)	4,68(+06)	4,82(+06)	2,06(+06)	1,03(+07)	
	1,22(-04)	2,48(-03)	1,10(-02)	4,70(-03)	4,60(-03)	1,87(-03)	8,92(-03)	

Tabela 4.6 (cont.)

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	
8	48340,05	49821,98	51272,00	52694,71	54094,71	55476,60	56844,96	$v_{VV''}$ (cm <sup>-1</sup> )
	4,13(-04)	1,37(-02)	9,67(-02)	1,71(-01)	6,14(-04)	9,40(-02)	8,06(-03)	FCF
	1,37(+04)	5,81(+05)	4,66(+06)	9,95(+06)	2,54(+04)	7,03(+06)	6,35(+05)	$A_{VV''}$ (s <sup>-1</sup> )
	1,76(-05)	7,02(-04)	5,32(-03)	1,07(-02)	2,60(-05)	6,85(-03)	5,89(-04)	$f_{VV''}$
9	46406,70	47888,63	49338,65	50761,36	52161,37	53543,25	54911,62	
	7,92(-05)	3,00(-03)	4,20(-02)	1,49(-01)	9,47(-02)	3,84(-02)	4,12(-02)	
	2,36(+03)	9,44(+04)	1,68(+06)	6,75(+06)	5,26(+06)	2,59(+06)	2,83(+06)	
	3,28(-06)	1,23(-04)	2,06(-03)	7,86(-03)	5,80(-03)	2,71(-03)	2,82(-03)	
10	44499,26	45981,19	47431,22	48853,93	50253,93	51635,82	53004,18	
	8,51(-06)	6,31(-04)	1,22(-02)	8,69(-02)	1,64(-01)	1,25(-02)	9,52(-02)	
	1,66(+02)	1,66(+04)	3,72(+05)	3,22(+06)	7,12(+06)	6,45(+05)	5,79(+06)	
	2,51(-07)	2,35(-05)	4,96(-04)	4,05(-03)	8,46(-03)	7,25(-04)	6,18(-03)	
11		44099,60	45549,62	46972,34	48372,34	49754,22	51122,59	
		1,16(-04)	2,68(-03)	3,49(-02)	1,34(-01)	1,19(-01)	1,27(-02)	
		2,63(+03)	6,12(+04)	1,04(+06)	4,60(+06)	5,00(+06)	6,77(+05)	
		4,06(-06)	8,85(-05)	1,42(-03)	5,88(-03)	6,06(-03)	7,76(-04)	
12			43693,79	45116,50	46516,50	47898,39	49266,75	
			6,84(-04)	8,73(-03)	7,52(-02)	1,57(-01)	4,00(-02)	
			1,56(+04)	1,82(+05)	2,15(+06)	5,00(+06)	1,66(+06)	
			2,45(-05)	2,68(-04)	2,98(-03)	6,53(-03)	2,05(-03)	
13				43286,35	44686,35	46068,23	47436,60	
				2,48(-03)	2,40(-02)	1,24(-01)	1,33(-01)	
				4,97(+04)	4,89(+05)	3,32(+06)	4,02(+06)	
				7,96(-05)	7,35(-04)	4,70(-03)	5,33(-03)	
14				41481,79	42881,79	44263,68	45632,04	
				3,57(-04)	6,85(-03)	5,50(-02)	1,58(-01)	
				4,53(+03)	1,15(+05)	1,11(+06)	3,90(+06)	
				7,80(-06)	1,87(-04)	1,70(-03)	5,62(-03)	
15					41102,76	42484,64	43853,01	
					1,65(-03)	1,65(-02)	1,02(-01)	
					2,47(+04)	2,39(+05)	2,01(+06)	
					4,39(-05)	3,98(-04)	3,14(-03)	
16						40731,04	42099,40	
						5,10(-03)	3,59(-02)	
						7,35(+04)	4,85(+05)	
						1,33(-04)	8,21(-04)	

Tabela 4.6 (cont.)

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	
17							40371,15	$\nu_{v''} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
							1,22(-02)	FCF
							1,53(+05)	$A_{v''} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
							2,81(-04)	$f_{v''}$
18							38668,15	
							2,03(-03)	
							1,51(+04)	
							3,03(-05)	
$\Sigma A_{v''} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1,27(+08)	1,24(+08)	1,19(+08)	1,14(+08)	1,07(+08)	9,90(+07)	9,17(+07)	
$\tau_{v''} \text{ (ns)}$	7,8	8,05	8,3	8,8	9,4	10,1	10,9	

Os números entre parênteses representam potências de 10. Ex.:  $1,12(-01) = 1,12 \times 10^{-1}$ . Para cada conjunto de dados, a partir do nível vibracional  $v''$ , os resultados aparecem dispostos na seguinte ordem; 1° entrada: números de onda vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ ); 2° entrada: fatores de Franck-Condon; 3° entrada: probabilidades de emissão espontâneas ( $\text{s}^{-1}$ ); 4° entrada: forças de oscilador. As duas últimas linhas representam o somatório das probabilidades de emissão espontâneas e os respectivos tempos de vida radiativos.

#### 4.4 MONOSSULFETO DE CARBONO (CS)

A espécie molecular monossulfeto de carbono é observada em cometas (Smith, Stecher & Casswell, 1980; Jackson, Halpern, Feldman et al., 1982), em nuvens moleculares densas do MI (Hasegawa, Kaifu, Inatani et al. 1984; Drdla, Knapp & van Dishoeck, 1989; Bachiller, Matín-Pintado & Fuente, 1991; Hauschildt, Güsten, Phillips et al., 1993), em regiões de formação de estrelas (Walker, Lada, Young et al., 1986), nas atmosferas de estrelas ricas em carbono (Bregman, Goebel & Strecker, 1978), em envelopes circunstelares (Lindqvist, Nyman, Olofsson et al., 1988; Omont, Lucas, Morris et al., 1993) e em regiões de ondas de choque da Remanescente de Supernova IC443 (van Dishoeck, Jasen & Phillips, 1993). Na atmosfera superior da Terra o CS parece ser o resultado da dissociação do  $\text{CS}_2$  (Ornellas, 1998) de modo tal que contribui, conjuntamente com outros compostos de enxofre, para com a diminuição do ozônio na estratosfera.

O radical CS foi observado pela primeira vez no MI, por Penzias, Jefferts & Wilson (1971), ao detectarem a transição rotacional  $J = 3 \rightarrow 2$  nas fontes Ori A, W51 e IRC+10216. A partir de então, ela tem sido observada em diversas

outras regiões do MI e utilizada, em particular e com freqüência, para a investigação das estruturas de densidade em nuvens escuras, pois várias de suas transições rotacionais são acessíveis à observação a partir do solo e excitadas a densidades características das regiões emissoras.

O monossulfeto de carbono foi a primeira espécie molecular contendo enxofre a ser detectada em comas cometárias (Smith, Stecher & Casswell, 1980). Desde então, ela tem sido observada em diversos cometas, com o Satélite IUE, através de várias bandas vibracionais do sistema eletrônico  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  (Krishna Swamy & Wallis, 1987; Jackson, Butterwork & Ballard, 1986; Weaver, Feldman, Festou et al., 1981). As observações sugerem que o CS é produzido a partir de uma ou mais espécies progenitoras no núcleo. OCS e CS<sub>2</sub> parecem ser essas espécies precursoras do monossulfeto de carbono observado em comas cometárias.

Neste Trabalho, nós consideramos 12 níveis puramente vibracionais pertencentes ao estado eletrônico fundamental,  $X^1\Sigma^+$ , e 9 níveis vibracionais do estado excitado,  $A^1\Pi$ . As curvas de energia potencial de Klein-Dunham para o sistema (A-X), derivadas a partir do Programa **TRAPRB**, são mostradas na **Figura 4.4**, enquanto que os fatores de Franck-Condon, as probabilidades de emissão espontâneas, as forças de oscilador e os tempos de vida radiativos são apresentados na **Tabela 4.7**. O estado  $A^1\Pi$  possui uma energia eletrônica,  $T_e = 38.904,4 \text{ cm}^{-1}$  (Huber & Herzberg, 1979), correspondendo a uma energia de dissociação,  $D_e \sim 59.964,370 \text{ cm}^{-1}$ . De acordo com a **Tabela 4.7**, a transição vibracional  $v'=0 \rightarrow v''=0$  é a mais intensa do sistema eletrônico  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ , apresentando uma probabilidade de ocorrência de  $4,36 \times 10^6$  transições por segundo, e uma força de oscilador  $\sim 0,009$ .

Para os 9 primeiros níveis vibracionais excitados, os tempos de vida radiativos variam entre 196,6 e 276,1 ns. Na Literatura, destacam-se os resultados decorrentes dos trabalhos de Silvers & Chiu (1972) que determinaram  $\tau_{v'=0} = 176$  e  $\tau_{v'=2} = 203$  ns; de Ornellas (1998), que encontrou tempos de vida radiativos, referentes aos níveis vibracionais  $v'=0$  a  $v'=4$ , com valores variando entre 167 a 223 ns, e de Mahon, Stampanoni, Luque et al. (1997) que, para esses mesmos níveis vibracionais, obtiveram 190 e 223 ns. Desse modo, verifica-se que os valores apresentados na **Tabela 4.7** estão de razoável acordo com aqueles presentes na Literatura.

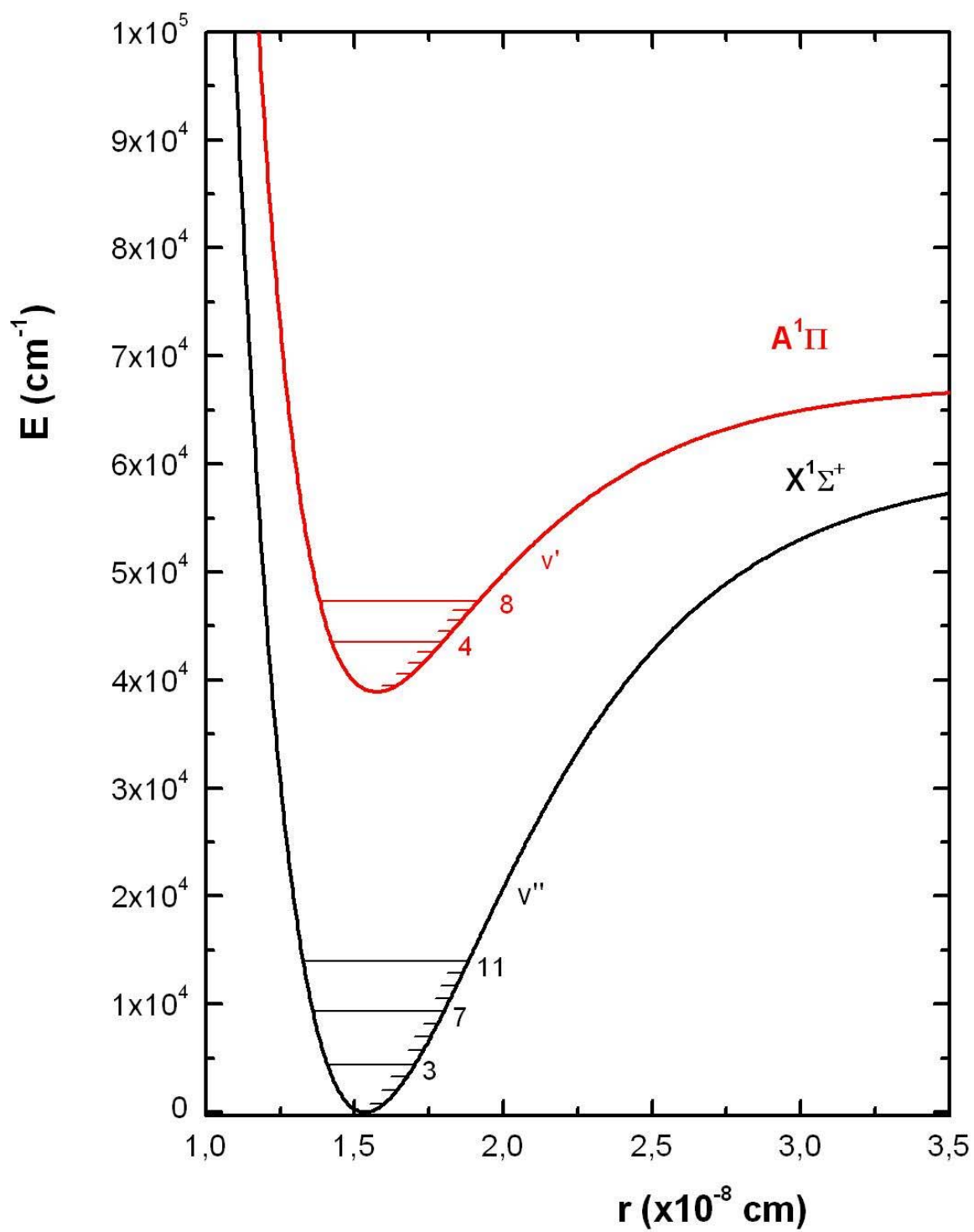


Figura 4.4 - Potenciais de Klein-Dunham para o radical CS em seus estados eletrônicos  $X^1\Sigma$  e  $A^1\Pi$ .

**Tabela 4.7** - Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos para o sistema eletrônico (A-X) do radical CS

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	$\nu_{v''v'}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	FCF	$A_{v''v'}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$f_{v''v'}$
0	38797,65	39850,85	40883,85	41896,65									
	7,88(-01)	1,90(-01)	2,13(-02)	1,27(-03)									
	4,36(+06)	1,45(+06)	2,29(+05)	2,11(+04)									
	8,69(-03)	2,72(-03)	4,11(-04)	3,61(-05)									
1	37525,49	38578,69	39611,69	40624,49	41617,09								
	1,83(-01)	4,44(-01)	3,05(-01)	6,14(-02)	6,14(-03)								
	6,58(+05)	2,36(+06)	2,19(+06)	6,12(+05)	9,04(+04)								
	1,40(-03)	4,75(-03)	4,18(-03)	1,11(-03)	1,56(-04)								
2	36266,25	37319,45	38352,45	39365,25	40357,85	41330,25	42282,45						
	2,62(-02)	2,85(-01)	2,04(-01)	3,50(-01)	1,16(-01)	1,81(-02)	1,53(-03)						
	6,50(+04)	9,61(+05)	1,05(+06)	2,36(+06)	1,07(+06)	2,36(+05)	3,17(+04)						
	1,48(-04)	2,07(-03)	2,14(-03)	4,57(-03)	1,96(-03)	4,15(-04)	5,33(-05)						
3	35019,93	36073,13	37106,13	38118,93	39111,53	40083,93	41036,13	41968,13	42879,93				
	2,50(-03)	7,03(-02)	3,17(-01)	5,95(-02)	3,30(-01)	1,74(-01)	4,07(-02)	5,55(-03)	4,65(-04)				
	4,01(+03)	1,64(+05)	1,01(+06)	3,09(+05)	2,09(+06)	1,48(+06)	4,77(+05)	9,49(+04)	1,32(+04)				
	9,81(-06)	3,78(-04)	2,19(-03)	6,39(-04)	4,11(-03)	2,77(-03)	8,50(-04)	1,62(-04)	2,16(-05)				
4	33786,53	34839,73	35872,73	36885,53	37878,13	38850,53	39802,73	40734,73	41646,53				
	1,85(-04)	1,01(-02)	1,24(-01)	2,92(-01)	2,21(-03)	2,56(-01)	2,22(-01)	7,59(-02)	1,53(-02)				
	1,90(+02)	1,54(+04)	2,71(+05)	8,73(+05)	1,87(+04)	1,53(+06)	1,74(+06)	7,99(+05)	2,24(+05)				
	5,00(-07)	3,80(-05)	6,32(-04)	1,93(-03)	3,19(-05)	3,05(-03)	3,30(-03)	1,44(-03)	3,87(-04)				
5	32566,05	33619,25	34652,25	35665,05	36657,65	37630,05	38582,25	39514,25	40426,05				
	1,33(-05)	1,02(-03)	2,53(-02)	1,76(-01)	2,23(-01)	1,67(-02)	1,55(-01)	2,41(-01)	1,20(-01)				
	1,02(+01)	9,93(+02)	3,68(+04)	3,61(+05)	6,31(+05)	4,72(+04)	8,78(+05)	1,74(+06)	1,14(+06)				
	2,88(-08)	2,64(-06)	9,19(-05)	8,51(-04)	1,41(-03)	9,99(-05)	1,77(-03)	3,34(-03)	2,09(-03)				
6		32411,69	33444,69	34457,49	35450,09	36422,49	37374,69	38306,69	39218,49				
		9,66(-05)	3,41(-03)	5,02(-02)	2,15(-01)	1,33(-01)	7,36(-02)	5,92(-02)	2,18(-01)				
		7,06(+01)	3,13(+03)	6,93(+04)	4,12(+05)	3,57(+05)	2,34(+05)	3,29(+05)	1,45(+06)				
		2,02(-07)	8,39(-06)	1,75(-04)	9,82(-04)	8,08(-04)	5,02(-04)	6,73(-04)	2,83(-03)				

Tabela 4.7 (cont.)

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
7				33262,85	34255,45	35227,85	36180,05	37112,05	38023,85
				8,87(-03)	8,50(-02)	2,27(-01)	5,05(-02)	1,32(-01)	5,36(-03)
				7,67(+03)	1,11(+05)	4,06(+05)	1,32(+05)	4,10(+05)	3,73(+04)
				2,08(-05)	2,83(-04)	9,80(-04)	3,02(-04)	8,93(-04)	7,73(-05)
8					33073,73	34046,13	34998,33	35930,33	36842,13
					1,95(-02)	1,26(-01)	2,04(-01)	4,24(-03)	1,53(-01)
					1,60(+04)	1,55(+05)	3,39(+05)	1,29(+04)	4,54(+05)
					4,38(-05)	4,00(-04)	8,31(-04)	3,00(-05)	1,00(-03)
9						32877,33	33829,53	34761,53	35673,33
						3,79(-02)	1,65(-01)	1,48(-01)	8,85(-03)
						2,92(+04)	1,89(+05)	2,29(+05)	1,42(+04)
						8,12(-05)	4,96(-04)	5,68(-04)	3,35(-05)
0						31721,45	32673,65	33605,65	34517,45
						8,63(-03)	6,54(-02)	1,87(-01)	7,58(-02)
						4,62(+03)	4,76(+04)	2,00(+05)	1,10(+05)
						1,38(-05)	1,34(-04)	5,32(-04)	2,77(-04)
11							31530,69	32462,69	33374,49
							1,84(-02)	1,01(-01)	1,81(-01)
							8,95(+03)	6,88(+04)	1,79(+05)
							2,70(-05)	1,96(-04)	4,83(-04)
$\Sigma A_{v''v'}(s^{-1})$	5,09(+06)	4,95(+06)	4,79(+06)	4,61(+06)	4,44(+06)	4,24(+06)	4,08(+06)	3,88(+06)	3,62(+06)
$\tau_{v'}(ns)$	196,6	202,0	208,8	216,8	225,3	235,6	245,3	257,5	276,1

Os números entre parênteses representam potências de 10. Ex.:  $7,88(-01) = 7,88 \times 10^{-1}$ .

Para cada conjunto de dados, a partir do nível vibracional  $v''$ , os resultados aparecem dispostos na seguinte ordem; 1° entrada: números de onda vibracional ( $cm^{-1}$ ); 2° entrada: fatores de Franck-Condon; 3° entrada: probabilidades de emissão espontâneas ( $s^{-1}$ ); 4° entrada: forças de oscilador.

As duas últimas linhas representam as somatórias das probabilidades de emissão espontâneas e os respectivos tempos de vida radiativos.

#### 4.5 MONÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO)

Tendo como fonte primária a queima de combustíveis fósseis, o monóxido de nitrogênio é uma espécie molecular que participa ativamente da fotoquímica da atmosfera do nosso planeta, em particular na formação dos principais constituintes da troposfera. Embora seja rara a observação do radical nas diferentes regiões do MI, Liszt & Turner (1978) detectaram as componentes hiperfinas da transição rotacional  ${}^2\Pi_{1/2} \quad J=3/2 \rightarrow 1/2$  em Sgr B2 inferindo, com suas observações, uma densidade colunar de  $\sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Essa densidade corresponde a uma razão de abundância fracional  $[\text{NO}]/[\text{H}_2] \sim 1 \times 10^{-8}$  que demonstra, com isso, que o monóxido de nitrogênio é relativamente abundante nessa região de formação de estrelas do MI.

A estrutura vibracional do sistema eletrônico  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  do NO foi investigada neste Trabalho a partir das constantes espectroscópicas de Huber & Herzberg (1979), apresentadas na **Tabela 3.1**. A **Figura 4.5** mostra as curvas de energia potencial de Klein-Dunham para o sistema (A-X) do radical. Para o estado eletrônico excitado  $A^2\Sigma^+$ , com energia eletrônica  $T_e = 43.965,7 \text{ cm}^{-1}$ , nós consideramos 7 níveis vibracionais enquanto que para o estado eletrônico fundamental, nós trabalhamos com 16 níveis puramente vibracionais. Os resultados decorrentes da aplicação dos códigos computacionais descritos no capítulo anterior são mostrados na **Tabela 4.8**. Nela, verifica-se que a transição  $v'=3 \rightarrow v''=3$  é a mais intensa, apresentando um número de onda vibracional  $\nu_{33} = 45.583,9 \text{ cm}^{-1}$ , uma probabilidade de ocorrência de  $\sim 4,5 \times 10^6$  transições eletrônicas por segundo e uma força de oscilador,  $f_{33} \sim 0,002$ .

Os tempos de vida radiativos referentes aos 3 primeiros níveis vibracionais do estado eletrônico excitado valem 223,9, 214,5 e 207,4 ns. Esses resultados estão de razoável acordo com aqueles ( $\tau_{v'=0} = 202$ ,  $\tau_{v'=1} = 192$  e  $\tau_{v'=2} = 182$  ns) obtidos experimentalmente por Piper & Cowles (1986).

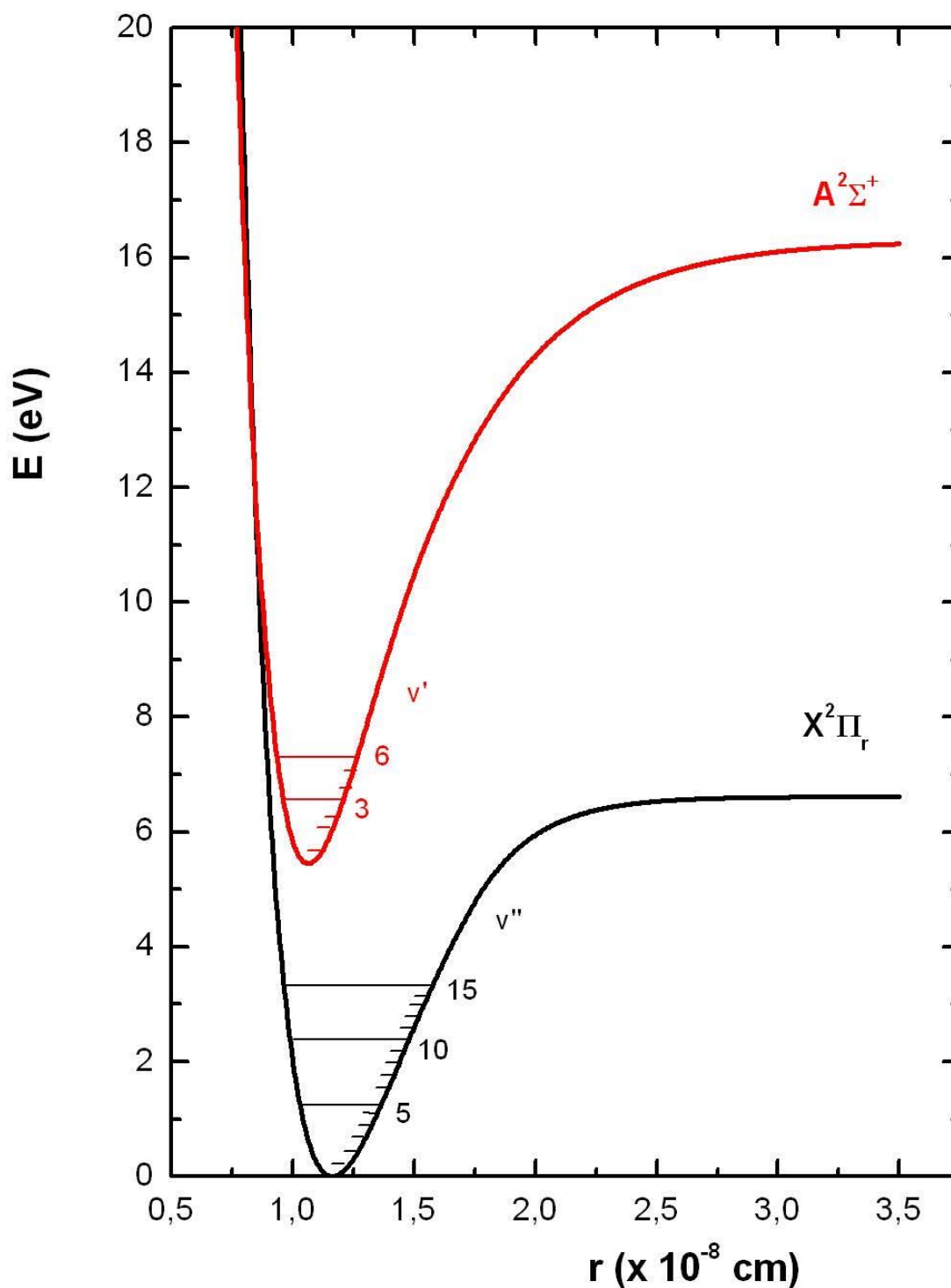


Figura 4.5 - Potenciais de Klein-Duham para o radical NO nos estados eletrônicos  $X^2\Pi_r$  e  $A^2\Sigma^+$ .

**Tabela 4.8** - Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos para o sistema eletrônico (A-X) do radical NO

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	
0	44200,2	46542,2	48851,5	51127,9	53371,1	55580,9	57756,9	$\nu_{v''v'}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	1,01(-01)	2,67(-01)	3,09(-01)	2,06(-01)	8,70(-02)	2,45(-02)	4,66(-03)	FCF
	5,54(+05)	1,62(+06)	2,04(+06)	1,46(+06)	6,55(+05)	1,93(+05)	3,86(+04)	$A_{v''v'}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
	2,12(-04)	5,60(-04)	6,41(-04)	4,19(-04)	1,73(-04)	4,69(-05)	8,67(-06)	$f_{v''v'}$
1	42324,2	44666,1	46975,4	49251,8	51495,1	53704,8	55880,8	
	1,98(-01)	1,66(-01)	2,61(-03)	1,04(-01)	2,37(-01)	1,88(-01)	7,98(-02)	
	1,00(+06)	9,36(+05)	1,71(+04)	6,89(+05)	1,69(+06)	1,42(+06)	6,32(+05)	
	4,20(-04)	3,52(-04)	5,82(-06)	2,13(-04)	4,79(-04)	3,70(-04)	1,52(-04)	
2	40476,2	42818,1	45127,4	47403,8	49647,1	51856,8	54032,8	
	2,20(-01)	1,90(-02)	9,12(-02)	1,13(-01)	1,08(-05)	1,25(-01)	2,23(-01)	
	1,03(+06)	1,01(+05)	5,18(+05)	7,08(+05)	1,13(+04)	8,92(+05)	1,69(+06)	
	4,71(-04)	4,13(-05)	1,91(-04)	2,36(-04)	3,45(-06)	2,49(-04)	4,35(-04)	
3	38656,2	40998,1	43307,5	45583,9	47827,1	50036,8	52212,8	
	1,83(-01)	1,20(-02)	1,17(-01)	6,98(-07)	1,13(-01)	5,28(-02)	2,27(-02)	
	7,92(+05)	5,59(+04)	6,24(+05)	4,48(+06)	7,17(+05)	3,67(+05)	1,60(+05)	
	3,97(-04)	2,49(-05)	2,49(-04)	1,62(-03)	2,35(-04)	1,10(-04)	4,39(-05)	
4	36864,2	39206,2	41515,5	43791,9	46035,1	48244,9	50420,9	
	1,28(-01)	7,09(-02)	3,73(-02)	6,38(-02)	5,02(-02)	3,26(-02)	1,09(-01)	
	5,10(+05)	3,11(+05)	1,86(+05)	3,42(+05)	3,01(+05)	2,06(+05)	7,59(+05)	
	2,81(-04)	1,52(-04)	8,08(-05)	1,34(-04)	1,07(-04)	6,64(-05)	2,24(-04)	
5	35100,2	37442,1	39751,5	42027,9	44271,1	46480,8	48656,8	
	7,87(-02)	1,11(-01)	7,15(-06)	8,85(-02)	2,32(-03)	8,97(-02)	2,18(-04)	
	2,91(+05)	4,52(+05)	3,81(+01)	4,44(+05)	1,19(+04)	5,42(+05)	2,22(+03)	
	1,77(-04)	2,42(-04)	1,81(-08)	1,89(-04)	4,55(-06)	1,88(-04)	7,03(-07)	
6	33364,1	35706,0	38015,3	40291,7	42534,9	44744,7	46920,7	
	4,46(-02)	1,12(-01)	2,60(-02)	3,76(-02)	5,48(-02)	1,93(-02)	6,10(-02)	
	1,53(+05)	4,24(+05)	1,07(+05)	1,77(+05)	2,78(+05)	1,11(+05)	3,71(+05)	
	1,03(-04)	2,49(-04)	5,55(-05)	8,17(-05)	1,15(-04)	4,16(-05)	1,26(-04)	
7	31655,8	33997,7	36307,0	38583,4	40826,7	43036,4	45212,4	
	2,37(-02)	8,98(-02)	6,52(-02)	1,40(-03)	7,04(-02)	7,28(-03)	5,93(-02)	
	7,53(+04)	3,16(+05)	2,51(+05)	6,77(+03)	3,35(+05)	3,66(+04)	3,43(+05)	
	5,63(-05)	2,05(-04)	1,43(-04)	3,40(-06)	1,51(-04)	1,48(-05)	1,26(-04)	
8	30000,0	32300,0	34600,0	36900,0	39100,0	41400,0	43500,0	
	1,20(-02)	6,24(-02)	8,45(-02)	1,09(-02)	3,34(-02)	5,00(-02)	5,11(-03)	
	3,53(+04)	2,04(+05)	3,04(+05)	4,19(+04)	1,50(+05)	2,41(+05)	2,89(+04)	
	2,95(-05)	1,46(-04)	1,90(-04)	2,31(-05)	7,32(-05)	1,06(-04)	1,14(-05)	

Tabela 4.8 (cont.)

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	
9	28300,0	30700,0	33000,0	35300,0	37500,0	39700,0	41900,0	$\nu_{v''v'}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	5,90(-03)	3,95(-02)	8,14(-02)	4,08(-02)	2,86(-03)	5,83(-02)	1,26(-02)	FCF
	1,60(+04)	1,20(+05)	2,72(+05)	1,49(+05)	1,27(+04)	2,64(+05)	6,11(+04)	$A_{v''v'}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
	1,50(-05)	9,54(-05)	1,88(-04)	9,01(-05)	6,77(-06)	1,26(-04)	2,61(-05)	$f_{v''v'}$
10	26700,0	29000,0	31300,0	33600,0	35900,0	38100,0	40300,0	
	2,80(-03)	2,32(-02)	6,55(-02)	6,38(-02)	5,21(-03)	2,88(-02)	4,68(-02)	
	7,02(+03)	6,51(+04)	2,04(+05)	2,18(+05)	1,88(+04)	1,23(+05)	2,15(+05)	
	7,38(-06)	5,79(-05)	1,56(-04)	1,45(-04)	1,10(-05)	6,38(-05)	9,97(-05)	
11	25100,0	27400,0	29800,0	32000,0	34300,0	36500,0	38700,0	
	1,29(-03)	1,27(-02)	4,61(-02)	6,88(-02)	2,72(-02)	3,35(-03)	4,89(-02)	
	2,96(+03)	3,31(+04)	1,34(+05)	2,20(+05)	9,47(+04)	1,42(+04)	2,11(+05)	
	3,52(-06)	3,29(-05)	1,13(-04)	1,61(-04)	6,05(-05)	7,99(-06)	1,06(-04)	
12		25900,0	28200,0	30500,0	32700,0	34900,0	37100,0	
		6,77(-03)	3,00(-02)	6,08(-02)	4,75(-02)	2,57(-03)	2,42(-02)	
		1,62(+04)	8,06(+04)	1,81(+05)	1,55(+05)	8,69(+03)	9,91(+04)	
		1,81(-05)	7,60(-05)	1,46(-04)	1,09(-04)	5,35(-06)	5,40(-05)	
13		24300,0	26600,0	28900,0	31200,0	33400,0	35500,0	
		3,57(-03)	1,87(-02)	4,82(-02)	5,76(-02)	1,88(-02)	3,64(-03)	
		7,82(+03)	4,65(+04)	1,34(+05)	1,76(+05)	6,23(+04)	1,47(+04)	
		9,90(-06)	4,91(-05)	1,20(-04)	1,36(-04)	4,19(-05)	8,71(-06)	
14			25100,0	27400,0	29600,0	31900,0	34000,0	
			1,10(-02)	3,44(-02)	5,57(-02)	3,70(-02)	1,36(-03)	
			2,51(+04)	8,86(+04)	1,59(+05)	1,16(+05)	4,32(+03)	
			2,98(-05)	8,84(-05)	1,36(-04)	8,85(-05)	2,80(-06)	
15			23600,0	25900,0	28200,0	30400,0	32500,0	
			6,29(-03)	2,31(-02)	4,72(-02)	4,80(-02)	1,34(-02)	
			1,32(+04)	5,50(+04)	1,26(+05)	1,41(+05)	4,28(+04)	
			1,77(-05)	6,14(-05)	1,19(-04)	1,15(-04)	3,03(-05)	
$\Sigma A_{v''v'} (\text{s}^{-1})$	4,47(+06)	4,66(+06)	4,82(+06)	9,40(+06)	4,90(+06)	4,74(+06)	4,67(+06)	
$\tau_{v'} (\text{ns})$	223,9	214,5	207,4	106,4	204,4	211,1	214,0	

Os números entre parênteses representam potências de 10. Ex.: 1,01(-01) = 1,01x10<sup>-1</sup>.

Para cada conjunto de dados, a partir do nível vibracional  $v''$ , os resultados aparecem dispostos na seguinte ordem; 1° entrada: números de onda vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ ); 2° entrada: fatores de Franck-Condon; 3° entrada: probabilidades de emissão espontâneas ( $\text{s}^{-1}$ ); 4° entrada: forças de oscilador.

As duas últimas linhas representam as somatórias das probabilidades de emissão espontâneas e os respectivos tempos de vida radiativos.

#### 4.6 MONÓXIDO DE SILÍCIO (SiO)

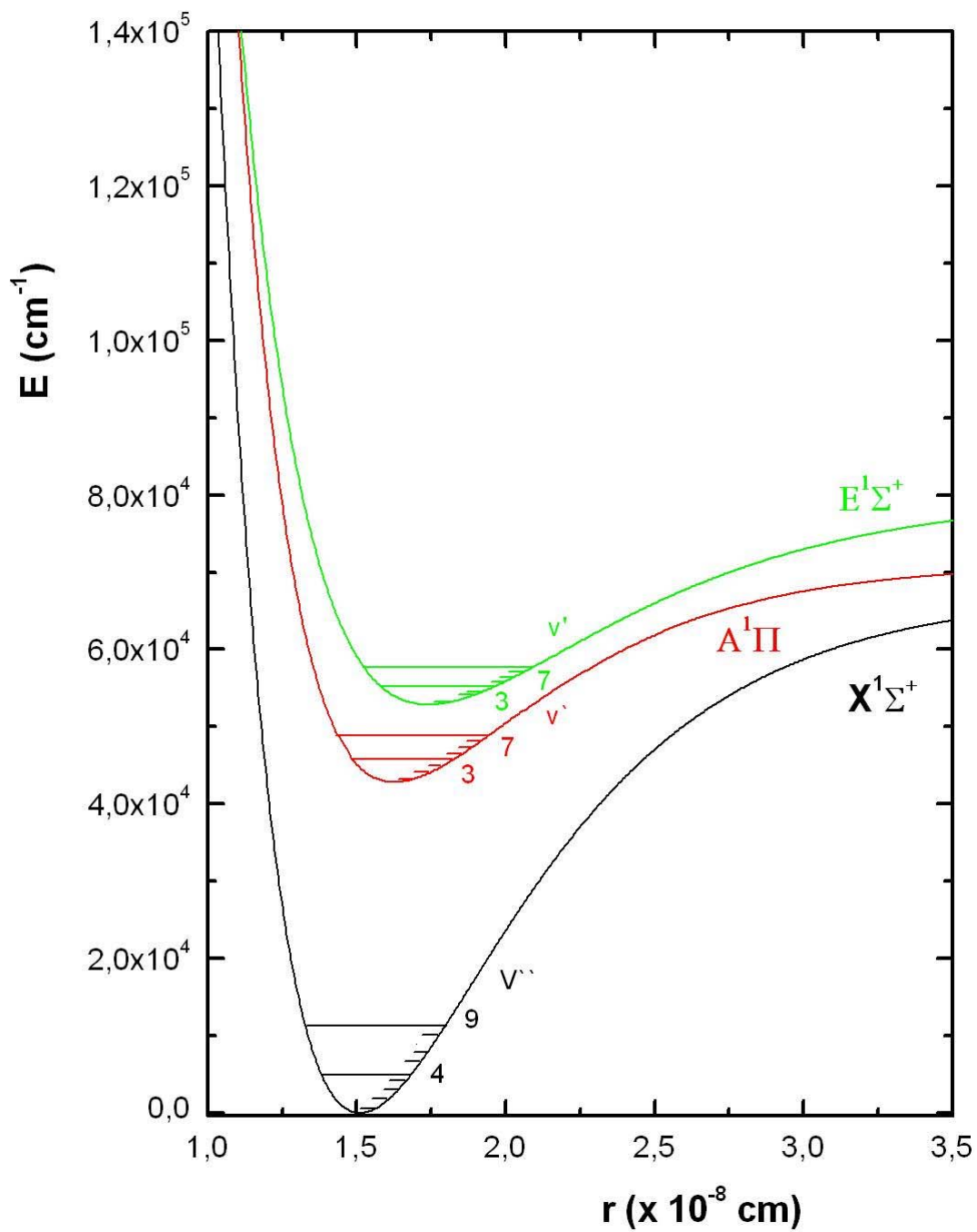
O monóxido de silício é uma espécie molecular observada nos espectros da Supernova 1987A (Aitken, Smith, James et al., 1988a, 1988b; Bouchet, Danziger & Lucy, 1991; Roche, Aitken & Smith, 1993; Wooden, Rank, Bregman et al., 1993), em atmosferas estelares (Knacke, Gaustad, Gillett et al., 1969; Beer, Lambert & Sneden, 1974), em nuvens interestelares do MI (Wilson, Penzias, Jefferts et al., 1971; Ziurys, Friberg & Irvine, 1989; Martin-Pintado, Bauchiller & Fuente, 1992), em regiões de elevadas densidades e temperaturas, associadas a “outflows” de objetos jovens (Lada, Oppenheimer & Hartquist, 1978; Downes, Genzel, Hjalmarson et al., 1982), e em regiões de ondas de choque da Remanescente de Supernova IC443 (Ziurys, Snell & Dickman, 1989; van Dishoeck, Jansen & Phillips, 1993). As abundâncias da espécie molecular nas regiões quentes e associadas às ondas de choque são duas (ou mais) ordens de grandeza daquelas associadas à componente fria do MI (Bachiller, Martin-Pintado & Fuente, 1991; van Dishoeck, Jansen & Phillips, 1993).

As mais intensas bandas do SiO pertencem ao sistema eletrônico  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  que se situam na região com comprimentos de onda 2000 a 3000 Å do espectro eletromagnético. Outro sistema eletrônico importante é o  $E^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  cujas bandas vibracionais se encontram no intervalo de 1650 a 2000 Å. Neste Trabalho, nós analisamos esses dois sistemas eletrônicos, cujas curvas de energia potencial de Klein-Dunham, geradas através do programa **TRAPRB**, são mostradas na **Figura 4.6**.

Para os sistemas (A-X) e (E-X), os principais resultados da aplicação dos códigos descritos no **Capítulo 3**, são apresentados nas **Tabelas 4.9 e 4.10**, respectivamente. As energias eletrônicas utilizadas,  $T_e = 42.835,4$  e  $T_e = 52.860,9$   $\text{cm}^{-1}$  (Huber & Herzberg, 1979), correspondem a energias de dissociação,  $D_e = 28.276,354$  e  $27.136,493$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, nos estados eletrônicos excitado e fundamental da espécie molecular. Nós consideramos 8 níveis puramente vibracionais, relativos aos dois estados eletrônicos superiores e 10 níveis vibracionais pertencentes ao estado eletrônico fundamental,  $X^1\Sigma^+$ . Para o sistema (A-X), os resultados mostrados na **Tabela 4.9** indicam que a banda vibracional

$\nu'=2 \rightarrow \nu''=0$  é a mais intensa apresentando uma probabilidade de emissão espontânea,  $A_{20} = 6,5 \times 10^7 \text{s}^{-1}$  e uma força de oscilador,  $f_{20} \sim 0,1$ . Por sua vez, para o sistema (E-X), a **Tabela 4.10** indica que a banda vibracional  $\nu'=4 \rightarrow \nu''=1$  é a mais intensa, com probabilidade de ocorrência de  $\sim 2,7 \times 10^7$  transições por segundo e força de oscilador,  $f_{41} \sim 0,01$ .

De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 4.9**, verifica-se que, para os níveis vibracionais  $\nu'=0, 1$  e  $2$  os tempos de vida radiativos valem  $8,5, 8,3$  e  $8,2$  ns, respectivamente. Usando o método de desvio de fase de um feixe eletrônico, Hayden Smith & Listz (1972) obtiveram  $\tau_{\nu'=0} = 9,6$  ns para o estado eletrônico  $A^1\Pi$ . Por sua vez, para os 3 primeiros níveis vibracionais do estado eletrônico  $E^1\Sigma^+$ , os tempos de vida radiativos valem  $7,4, 10,0$  e  $10,0$  ns, respectivamente. A única citação de resultados experimentais disponíveis na Literatura é aquela de Elander & Hayden Smith (1973) que determinaram  $\tau_{\nu'=0} = 10,5$  ns.



**Figura 4.6** - Potenciais de Klein-Dunham para os estados eletrônicos  $X^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Pi$  e  $E^1\Sigma^+$  do radical SiO.

**Tabela 4.9** - Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos para o estado eletrônico (A-X) do radical SiO

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	
0	42640,91	43480,92	44308,30	45123,16	45925,67	46715,96	47494,18	48260,46	$\nu_{v'v''}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	1,41(-01)	2,57(-01)	2,51(-01)	1,75(-01)	9,77(-02)	4,66(-02)	1,98(-02)	7,65(-03)	FCF
	2,56(+07)	5,58(+07)	6,50(+07)	5,41(+07)	3,61(+07)	2,06(+07)	1,05(+07)	4,86(+06)	$A_{v'v''}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
	4,23(-02)	8,85(-02)	9,93(-02)	7,97(-02)	5,13(-02)	2,83(-02)	1,39(-02)	6,26(-03)	$f_{v'v''}$
1	41411,26	42251,28	43078,65	43893,52	44696,03	45486,32	46264,54	47030,82	
	2,79(-01)	1,29(-01)	4,51(-04)	6,22(-02)	1,43(-01)	1,51(-01)	1,11(-01)	6,54(-02)	
	3,91(+07)	2,15(+07)	8,04(+04)	1,49(+07)	4,05(+07)	5,09(+07)	4,45(+07)	3,12(+07)	
	6,84(-02)	3,61(-02)	1,30(-04)	2,32(-02)	6,08(-02)	7,38(-02)	6,23(-02)	4,22(-02)	
2	40193,50	41033,52	41860,89	42675,76	43478,27	44268,56	45046,78	45813,06	
	2,74(-01)	7,11(-05)	1,24(-01)	9,93(-02)	6,05(-03)	2,61(-02)	9,42(-02)	1,23(-01)	
	2,99(+07)	1,05(+04)	1,91(+07)	1,81(+07)	1,26(+06)	6,84(+06)	2,89(+07)	4,47(+07)	
	5,55(-02)	1,88(-02)	3,26(-02)	2,97(-02)	2,01(-03)	1,05(-02)	4,28(-02)	6,38(-02)	
3	38987,59	39827,61	40654,98	41469,85	42272,36	43062,65	43840,87	44607,15	
	1,77(-01)	9,82(-02)	9,36(-02)	5,30(-03)	9,66(-02)	7,62(-02)	6,79(-03)	1,56(-02)	
	1,51(+07)	9,95(+06)	1,12(+07)	7,69(+05)	1,62(+07)	1,50(+07)	1,53(+06)	4,44(+06)	
	2,98(-02)	1,88(-02)	2,03(-02)	1,34(-03)	2,73(-02)	2,43(-02)	2,39(-03)	6,70(-03)	
4	37793,50	38633,52	39460,89	40275,76	41078,27	41868,56	42646,77	43413,06	
	8,45(-02)	1,93(-01)	8,17(-05)	1,11(-01)	3,49(-02)	1,57(-02)	8,45(-02)	5,93(-02)	
	5,65(+06)	1,53(+07)	7,32(+03)	1,23(+07)	4,54(+06)	2,46(+06)	1,54(+07)	1,26(+07)	
	1,19(-02)	3,07(-02)	1,41(-05)	2,27(-02)	8,07(-03)	4,21(-02)	2,54(-02)	2,00(-02)	
5	36611,19	37451,21	38278,58	39093,45	39895,96	40686,25	41464,47	42230,75	
	3,15(-02)	1,69(-01)	7,44(-02)	6,01(-02)	2,83(-02)	8,80(-02)	8,93(-03)	2,64(-02)	
	1,65(+06)	1,05(+07)	5,49(+06)	5,23(+06)	2,91(+06)	1,06(+07)	1,24(+06)	4,44(+06)	
	3,70(-03)	2,26(-02)	1,12(-02)	1,03(-02)	5,48(-03)	1,92(-02)	2,17(-03)	7,47(-03)	

Tabela 4.9 (cont.)

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	
6	35440,64	36280,66	37108,03	37922,90	38725,40	39515,70	40293,91	41060,20	$\nu_{v''v'}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	9,53(-03)	9,60(-02)	1,63(-01)	1,31(-03)	1,02(-01)	2,76(-03)	5,91(-02)	5,71(-02)	FCF
	3,94(+05)	4,71(+06)	9,44(+06)	8,92(+04)	8,25(+06)	2,59(+05)	6,60(+06)	7,42(+06)	$A_{v''v'}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
	9,40(-04)	1,07(-02)	2,06(-02)	1,86(-04)	1,65(-02)	4,97(-04)	1,22(-02)	1,32(-02)	$f_{v''v'}$
7	34281,80	35121,82	35949,19	36764,06	37566,57	38356,86	39135,08	39901,36	
	2,40(-03)	4,01(-02)	1,51(-01)	8,09(-02)	2,95(-02)	5,92(-02)	4,79(-02)	7,29(-03)	
	7,82(+04)	1,55(+06)	6,92(+06)	4,38(+06)	1,88(+06)	4,44(+06)	4,20(+06)	7,58(+05)	
	1,99(-04)	3,77(-03)	1,61(-02)	9,71(-03)	4,00(-03)	9,05(-03)	8,22(-03)	1,43(-03)	
8	33134,65	33974,67	34802,04	35616,91	36419,42	37209,71	37987,93	38754,21	
	5,14(-04)	1,31(-02)	8,87(-02)	1,52(-01)	1,05(-02)	8,17(-02)	6,05(-03)	7,42(-02)	
	1,32(+04)	4,00(+05)	3,21(+06)	6,49(+06)	5,26(+05)	4,85(+06)	4,19(+05)	6,03(+06)	
	3,60(-05)	1,04(-03)	7,95(-03)	1,53(-02)	1,19(-03)	1,05(-02)	8,72(-04)	1,20(-02)	
9		32839,17	33666,55	34481,41	35283,92	36074,21	36852,43	37618,71	
		3,48(-03)	3,78(-02)	1,33(-01)	9,70(-02)	7,20(-03)	8,11(-02)	9,93(-03)	
		8,38(+04)	1,08(+06)	4,51(+06)	3,87(+06)	3,41(+05)	4,47(+06)	6,42(+05)	
		2,33(-04)	2,86(-03)	1,14(-02)	9,33(-03)	7,86(-04)	9,87(-03)	1,36(-03)	
$\Sigma A_{v''v'} (\text{s}^{-1})$	1,18(+08)	1,20(+08)	1,22(+08)	1,21(+08)	1,16(+08)	1,16(+08)	1,18(+08)	1,17(+08)	
$\tau_{v'} (\text{ns})$	8,5	8,3	8,2	8,3	8,6	8,6	8,5	8,5	

Os números entre parênteses representam potências de 10. Ex.:  $1,41(-01) = 1,41 \times 10^{-1}$ .

Para cada conjunto de dados, a partir do nível vibracional  $v''$ , os resultados aparecem dispostos na seguinte ordem; 1° entrada: números de onda vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ ); 2° entrada: fatores de Franck-Condon; 3° entrada: probabilidades de emissão espontâneas ( $\text{s}^{-1}$ ); 4° entrada: forças de oscilador.

As duas últimas linhas representam as somatórias das probabilidades de emissão espontâneas e os respectivos tempos de vida radiativos.

**Tabela 4.10** - Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos para o sistema eletrônico (E-X) do radical SiO

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	$\nu_{v'v''}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
0	52578,32	53245,43	53904,14	54554,43	55196,32	55829,8	56454,87	57071,54	FCF
	6,57(-04)	3,99(-03)	1,27(-02)	2,84(-02)	4,97(-02)	7,27(-02)	9,28(-02)	1,06(-01)	$A_{v'v''}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
	1,61(+05)	1,01(+06)	3,30(+06)	7,52(+06)	1,34(+07)	1,99(+07)	2,57(+07)	2,95(+07)	$f_{v'v''}$
	8,76(-05)	5,34(-04)	1,70(-03)	3,79(-03)	6,59(-03)	9,58(-03)	1,21(-02)	1,36(-02)	
1	51348,68	52015,79	52674,49	53324,79	53966,68	54600,16	55225,23	55841,89	
	5,19(-03)	2,39(-02)	5,60(-02)	8,79(-02)	1,02(-01)	9,14(-02)	6,20(-02)	2,91(-02)	
	1,20(+06)	5,72(+06)	1,38(+07)	2,23(+07)	2,66(+07)	2,42(+07)	1,67(+07)	7,97(+06)	
	6,83(-04)	3,17(-03)	7,47(-03)	1,18(-02)	1,37(-02)	1,22(-02)	8,23(-03)	3,83(-03)	
2	50130,92	50798,03	51456,73	52107,03	52748,92	53382,4	54007,47	54624,13	
	2,02(-02)	6,65(-02)	1,04(-01)	9,73(-02)	5,35(-02)	1,15(-02)	6,42(-04)	1,88(-02)	
	4,36(+06)	1,49(+07)	2,42(+07)	2,34(+07)	1,32(+07)	2,93(+06)	1,68(+05)	5,00(+06)	
	2,60(-03)	8,68(-03)	1,37(-02)	1,29(-02)	7,13(-03)	1,54(-03)	8,61(-05)	2,51(-03)	
3	48925,01	49592,12	50250,82	50901,12	51543,01	52176,49	52801,56	53418,22	
	5,12(-02)	1,11(-01)	9,70(-02)	3,24(-02)	1,48(-05)	2,18(-02)	5,25(-02)	5,24(-02)	
	1,03(+07)	2,32(+07)	2,11(+07)	7,32(+06)	3,39(+03)	5,25(+06)	1,30(+07)	1,33(+07)	
	6,44(-03)	1,42(-02)	1,25(-02)	4,24(-03)	1,91(-06)	2,89(-03)	7,00(-03)	7,00(-03)	
4	47730,92	48398,03	49056,73	49707,03	50348,92	50982,4	51607,47	52224,13	
	9,54(-02)	1,19(-01)	3,59(-02)	1,27(-03)	4,08(-02)	5,95(-02)	2,88(-02)	1,16(-03)	
	1,77(+07)	2,30(+07)	7,27(+06)	2,67(+05)	8,93(+06)	1,35(+07)	6,76(+06)	2,80(+05)	
	1,16(-02)	1,47(-02)	4,53(-03)	1,62(-04)	5,28(-03)	7,78(-03)	3,80(-03)	1,54(-04)	
5	46548,61	47215,72	47874,42	48524,72	49166,61	49800,09	50425,16	51041,82	
	1,39(-01)	7,69(-02)	9,43(-08)	4,60(-02)	5,92(-02)	1,33(-02)	3,80(-03)	3,45(-02)	
	2,36(+07)	1,37(+07)	1,94(-03)	8,99(+06)	1,21(+07)	2,82(+06)	8,37(+05)	7,85(+06)	
	1,63(-02)	9,24(-03)	1,27(-08)	5,72(-03)	7,49(-03)	1,70(-03)	4,94(-04)	4,52(-03)	
6	45378,05	46045,16	46703,87	47354,16	47996,05	48629,53	49254,6	49871,27	
	1,64(-01)	2,09(-02)	3,19(-02)	6,74(-02)	1,10(-02)	1,14(-02)	4,69(-02)	3,17(-02)	
	2,55(+07)	3,42(+06)	5,48(+06)	1,22(+07)	2,07(+06)	2,25(+06)	9,62(+06)	6,74(+06)	
	1,86(-02)	2,42(-03)	3,77(-03)	8,21(-03)	1,35(-03)	1,43(-03)	5,95(-03)	4,07(-03)	

Tabela 4.10 (cont.)

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	
7	44219,22	44886,33	45545,03	46195,33	46837,22	47470,7	48095,77	48712,43	$\nu_{v''v'}$ (cm <sup>-1</sup> )
	1,62(-01)	3,74(-04)	7,64(-02)	2,43(-02)	1,05(-02)	5,21(-02)	2,27(-02)	8,05(-04)	FCF
	2,30(+07)	5,54(+04)	1,20(+07)	4,03(+06)	1,82(+06)	9,47(+06)	4,31(+06)	1,59(+05)	$A_{v''v'}$ (s <sup>-1</sup> )
	1,76(-02)	4,12(-05)	8,70(-03)	2,83(-03)	1,25(-03)	6,30(-03)	2,79(-03)	1,01(-04)	$f_{v''v'}$
8	43072,07	43739,18	44397,88	45048,18	45690,07	46323,55	46948,62	47565,28	
	1,36(-01)	3,03(-02)	6,86(-02)	8,72(-04)	5,42(-02)	2,48(-02)	3,25(-03)	3,88(-02)	
	1,75(+07)	4,11(+06)	9,85(+06)	1,31(+05)	8,63(+06)	4,14(+06)	5,68(+05)	7,10(+06)	
	1,42(-02)	3,22(-03)	7,50(-03)	9,69(-05)	6,20(-03)	2,90(-03)	3,86(-04)	4,70(-03)	
9	41936,57	42603,68	43262,39	43912,68	44554,57	45188,05	45813,12	46429,79	
	9,90(-02)	8,26(-02)	2,25(-02)	3,83(-02)	4,29(-02)	1,31(-03)	4,29(00)	2,44(-02)	
	1,15(+07)	1,02(+07)	2,95(+06)	5,28(+06)	6,24(+06)	1,99(+05)	6,90(+06)	4,12(+06)	
	9,82(-03)	8,41(-03)	2,36(-03)	4,11(-03)	4,71(-03)	1,46(-04)	4,93(-03)	2,87(-03)	
$\Sigma A_{v''v'}(s^{-1})$	1,35(+08)	9,94(+07)	1,00(+08)	9,14(+07)	9,30(+07)	8,47(+07)	8,46(+07)	8,21(+07)	
$\tau_v$ (ns)	7,4	10,0	10,0	10,1	10,1	10,2	10,2	10,2	

Os números entre parênteses representam potências de 10. Ex.: 6,57(-04) = 6,57x10<sup>-4</sup>.

Para cada conjunto de dados, a partir do nível vibracional  $v''$ , os resultados aparecem dispostos na seguinte ordem; 1° entrada: números de onda vibracional (cm<sup>-1</sup>); 2° entrada: fatores de Franck-Condon; 3° entrada: probabilidades de emissão espontâneas (s<sup>-1</sup>); 4° entrada: forças de oscilador.

As duas últimas linhas representam as somatórias das probabilidades de emissão espontâneas e os respectivos tempos de vida radiativos.

## 4.7 HIDROXILA (OH)

O radical hidroxila (OH) é um importante constituinte de gases em combustão da atmosfera terrestre. Foi inicialmente identificado na região ultravioleta-próximo dos espectros decorrentes da combustão de hidrocarbonetos e de descargas elétricas em vapor de água. Suas informações espectrais eram frequentemente utilizadas nos estudos dos processos de combustão (Broida & Shuler, 1952). Em ambientes astrofísicos, o radical é observado no Sol (fotosfera e manchas) em cometas (Keller & Lillie, 1974; Blamont & Festou, 1974; Depois, Gerard, Crovisier et al., 1981; Weaver, Feldman, Festou et al., 1981), nas nuvens interestelares (Crutcher & Watson, 1976), nas fontes MASERS e nas regiões de ondas de choque envolvendo o gás do MI (Hutawarakoran, Cohen & Brebner, 2002; Etoke, Cohen & Gray, 2005). Os espectros do OH nessas regiões se constituem em importantes ferramentas que nos auxiliam na compreensão das propriedades físicas e químicas ali presentes (Langhoff, van Dishoeck, Wetmore et al., 1982).

Keller (1976) foi um dos primeiros a observar o radical em comas cometárias. Sabe-se, atualmente, que ele é um importante produto da fotodissociação da água, o constituinte volátil mais abundante em cometas. Por meio da densidade do OH em cometas consegue-se inferir as abundâncias e as taxas de produção da água cometária.

A estrutura puramente vibracional do sistema eletrônico  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  do OH, reconhecido como “sistema violeta”, foi investigada neste trabalho. Utilizando constantes espectroscópicas rotacionais e vibracionais fornecidas por Huber & Herzberg (1979) mostradas na **Tabela 3.1**, nós consideramos 9 níveis vibracionais do estado eletrônico superior e 12 níveis vibracionais pertencentes ao estado fundamental. As curvas de energia potencial de Klein-Dunham para esses estados e seus respectivos níveis vibracionais são mostrados na **Figura 4.7**, enquanto que os números de onda vibracional (em  $\text{cm}^{-1}$ ) das origens das bandas vibracionais, os fatores de Franck-Condon, as probabilidades de emissão espontâneas (em  $\text{s}^{-1}$ ), forças de oscilador e os tempos de vida radiativos (em s) aparecem mostradas na **Tabela 4.11**. A banda vibracional (0,0) é a mais intensa do sistema violeta do OH. Ela apresenta um número de onda vibracional equivalente a  $32.402,37 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 4,02$

eV), uma probabilidade de ocorrência de  $\sim 1,48 \times 10^6$  transições por segundo enquanto que a força de oscilador vale  $f_{00} \sim 0,001$ .

De acordo com a **Tabela 4.11**, os tempos de vida radiativos dos três primeiros níveis vibracionais do estado eletrônico excitado,  $A^2\Sigma^+$ , valem  $\tau_{v'=0} = 673,1$ ,  $\tau_{v'=1} = 731,2$  e  $\tau_{v'=2} = 784,5$  ns, respectivamente. Usando a técnica de medida por fluorescência induzida à laser, Dimpfl & Kinsey (1979) obtiveram  $\tau_{v'=0} = 686$  ns, enquanto que experiências baseadas no efeito Hanle resultaram em  $\tau_{v'=0} = 625$  ns (German, Bergeman, Weinstock et al., 1973). Os resultados aqui obtidos estão de razoável acordo com aqueles determinados experimentalmente.

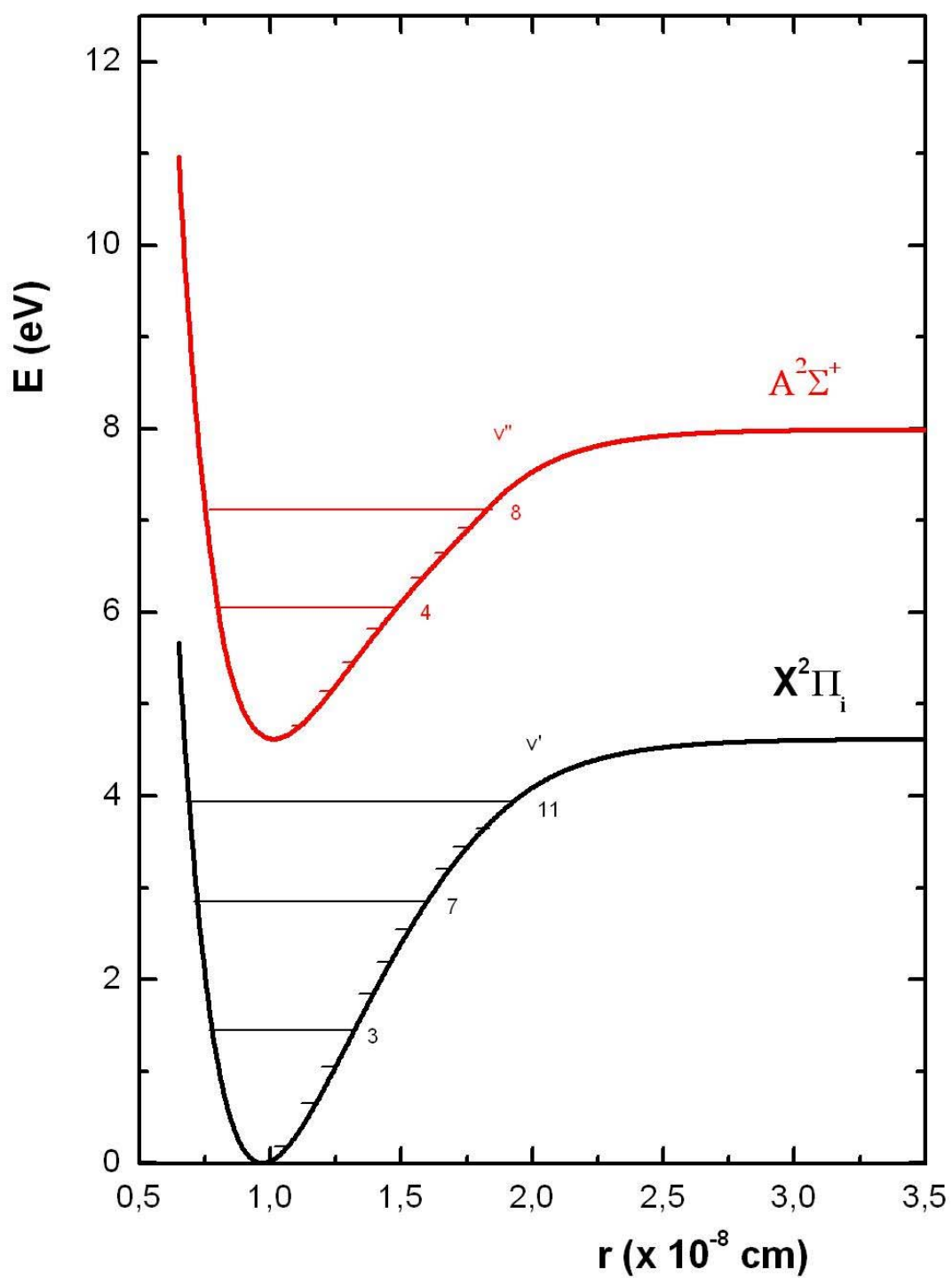


Figura 4.7 - Potenciais de Klein-Dunham para o radical OH em seus estados eletrônicos  $X^2\Pi_i$  e  $A^2\Sigma^+$ .

**Tabela 4.11** - Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos para o sistema eletrônico (A-X) do radical OH

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
0	32402,37	35391,19	38187,44	40795,90						$\nu_{v'v''}$ (cm <sup>-1</sup> ) FCF $A_{v'v''}$ (s <sup>-1</sup> ) $f_{v'v''}$
	9,05(-01)	8,67(-02)	7,13(-03)	6,34(-04)						
	1,48(+06)	5,06(+05)	1,01(+05)	1,83(+05)						
	1,06(-03)	3,03(-04)	5,21(-05)	8,25(-06)						
1	28832,72	31821,54	34617,79	37226,25	39659,48	41937,79	44089,26			
	9,13(-02)	7,11(-01)	1,69(-01)	2,46(-02)	3,45(-03)	5,45(-04)	1,06(-04)			
	5,05(+03)	8,55(+05)	7,45(+05)	2,62(+05)	7,20(+04)	1,93(+04)	5,60(+03)			
	4,56(-06)	6,33(-04)	4,66(-04)	1,42(-04)	3,43(-05)	8,24(-06)	2,16(-06)			
2	25428,58	28417,41	31213,66	33822,12	36255,34	38533,65	40685,13	42745,62		
	3,20(-03)	1,90(-01)	5,04(-01)	2,35(-01)	5,43(-02)	1,10(-02)	2,33(-03)	5,60(-04)		
	4,90(+02)	3,86(+03)	4,19(+05)	7,57(+05)	4,21(+05)	1,66(+05)	5,88(+04)	2,12(+04)		
	5,68(-07)	3,58(-06)	3,22(-04)	4,94(-04)	2,40(-04)	8,36(-05)	2,66(-05)	8,68(-06)		
3	22187,74	25176,56	27972,81	30581,27	33014,50	35292,81	37444,28	39504,78	41517,91	
	4,61(-05)	1,21(-02)	2,88(-01)	3,02(-01)	2,68(-01)	9,37(-02)	2,59(-02)	6,99(-03)	1,96(-03)	
	3,69(+01)	2,50(+03)	6,96(+02)	1,58(+05)	5,99(+05)	5,17(+05)	2,80(+05)	1,28(+05)	5,49(+04)	
	5,62(-08)	2,95(-06)	6,67(-07)	1,27(-04)	4,12(-04)	3,11(-04)	1,50(-04)	6,15(-05)	2,39(-05)	
4		22097,30	24893,55	27502,01	29935,24	32213,55	34365,02	36425,52	38438,65	
		3,17(-04)	3,05(-02)	3,72(-01)	1,34(-01)	2,57(-01)	1,33(-01)	4,90(-02)	1,61(-02)	
		2,18(+02)	8,12(+03)	8,56(+02)	3,80(+04)	3,79(+05)	5,08(+05)	3,77(+05)	2,15(+05)	
		3,35(-07)	9,83(-06)	8,48(-07)	3,18(-05)	2,74(-04)	3,22(-04)	2,13(-04)	1,09(-04)	

Tabela 4.11 (cont.)

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
5	19178,43	21974,68	24583,14	27016,36	29294,67	31446,15	33506,64	35519,78	$\nu_{v'v''}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	1,04(-06)	1,27(-03)	6,27(-02)	4,20(-01)	3,13(-02)	2,02(-01)	1,58(-01)	7,57(-02)	FCF	
	6,58(+00)	8,83(+02)	2,10(+04)	9,50(+03)	2,93(+03)	1,87(+05)	4,12(+05)	4,13(+05)	$A_{v'v''}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	
	1,34(-08)	1,37(-06)	2,61(-05)	9,76(-06)	2,56(-06)	1,42(-04)	2,75(-04)	2,45(-04)	$f_{v'v''}$	
6	19215,51	21823,97	24257,19	26535,50	28686,98	30747,47	32760,61			
	7,08(-06)	3,77(-03)	1,11(-01)	4,19(-01)	1,43(-06)	1,28(-01)	1,57(-01)			
	3,64(+01)	2,93(+03)	4,63(+04)	2,83(+04)	4,78(+02)	6,96(+04)	2,75(+05)			
	7,39(-08)	4,61(-06)	5,90(-05)	3,01(-05)	4,36(-07)	5,52(-05)	1,92(-04)			
7	19224,32	21657,55	23935,86	26087,33	28147,83	30160,96				
	3,11(-05)	8,90(-03)	1,70(-01)	3,76(-01)	1,95(-02)	6,16(-02)				
	1,39(+02)	8,16(+03)	8,92(+04)	5,39(+04)	1,95(+03)	1,77(+04)				
	2,81(-07)	1,30(-05)	1,17(-04)	5,94(-05)	1,84(-06)	1,46(-05)				
8	21496,08	23647,56	25708,06	27721,19						
	1,71(-02)	2,34(-01)	3,16(-01)	5,38(-02)						
	1,92(+04)	1,54(+05)	8,25(+04)	1,45(+03)						
	3,11(-05)	2,06(-04)	9,36(-05)	1,42(-06)						
9	23429,00	25442,14								
	2,89(-01)	2,67(-01)								
	2,43(+05)	1,20(+05)								
	3,32(-04)	1,39(-04)								
10	21312,04	23325,17								
	3,17(-02)	3,36(-01)								
	6,12(+04)	3,67(+05)								
	1,01(-04)	5,50(-04)								

Tabela 4.11 (cont.)

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
11									21372,17 $\nu_{v''}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2,86(-02) FCF 8,33(+04) $A_{v''}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) 1,37(-04) $f_{v''}$
$\Sigma A_{v''}(\text{s}^{-1})$	1,49(+06)	1,37(+06)	1,28(+06)	1,38(+06)	1,19(+06)	1,22(+06)	1,25(+06)	1,40(+06)	1,55(+06)
$\tau_{v''}$ (ns)	673,1	731,2	784,5	722,1	837,5	819,0	801,4	716,1	648,3

Os números entre parênteses representam potências de 10. Ex.:  $9,05(-01) = 9,05 \times 10^{-1}$ .

Para cada conjunto de dados, a partir do nível vibracional  $v''$ , os resultados aparecem dispostos na seguinte ordem; 1° entrada: números de onda vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ ); 2° entrada: fatores de Franck-Condon; 3° entrada: probabilidades de emissão espontâneas ( $\text{s}^{-1}$ ); 4° entrada: forças de oscilador.

As duas últimas linhas representam as somatórias das probabilidades de emissão espontâneas e os respectivos tempos de vida radiativos.

#### 4.8 IMIDOGÊNIO (NH)

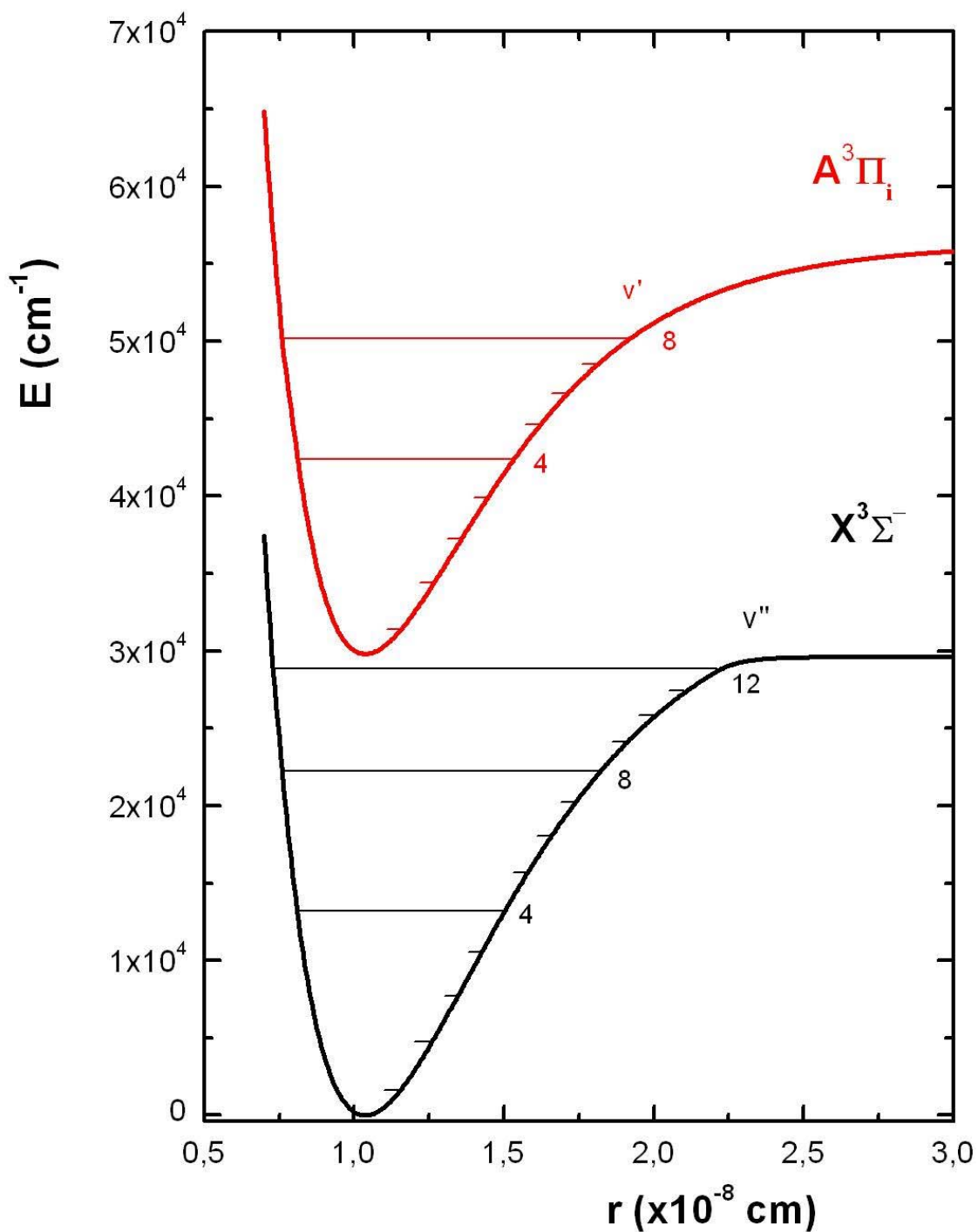
O NH é um radical molecular de extrema importância em processos de combustão e em fontes astrofísicas. Ele é observado em espectros cometários (Swings, Elvey & Babcock, 1941; Swings & Haser, 1956; Arpigny, 1965; A'Hearn, 1982; Cucchiaro & Malaise, 1982; Litvak & Kuiper, 1982), nas atmosferas das estrelas carbonadas (Roach, 1939; Yorke, 1983), gigantes vermelhas (Yorke, 1983), em estrelas frias (Lambert & Beer, 1972; Lambert, Jeffrey, Hinkle et al., 1984), assim como no espectro solar (fotosfera e manchas) (Roach, 1939; Grevesse & Sauval, 1973). Estudos realizados (Kerns & Duncam, 1972) predizem que o NH pode ser encontrado em fontes de baixas temperaturas, em regiões particularmente próximas ao centro galáctico, onde o ácido isociânico (HNCO) é comumente encontrado (Snyder & Buhl, 1972).

O imidogênio é uma espécie molecular que possui uma estrutura eletrônica semelhante àquela apresentada pelo íon molecular  $\text{OH}^+$ . Em cometas brilhantes ele apresenta notáveis perfis de emissão, semelhantemente ao que ocorre com os radicais OH e CN (Code & Savage, 1972; Swings & Haser, 1956). O perfil proeminente é aquele com  $\sim 3360$ , decorrente da transição ( $v'=0 \rightarrow v'=0$ ) do sistema eletrônico  $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$  do radical, que possui uma escala de comprimento  $\sim 1,5 \times 10^5$  km ao longo da coma, onde os espectros são obtidos (A'Hearn et al., 1995).

A partir das constantes espectroscópicas rotacionais e vibracionais apropriadas, fornecidas por Huber e Herzberg (1979), nós aplicamos os códigos computacionais anteriormente descritos para o sistema eletrônico  $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$  do imidogênio. Com isso, nós calculamos os números de onda vibracional (em  $\text{cm}^{-1}$ ), os fatores de Franck-Condon e seus respectivos r-centróides, as probabilidades de emissão espontâneas (em  $\text{s}^{-1}$ ) e as forças de oscilador relativas a 9 níveis puramente vibracionais pertencentes ao estado eletrônico superior, com energia eletrônica  $T_e = 29.807,4 \text{ cm}^{-1}$ , e 13 níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental (**Tabela 4.12**). A **Figura 4.8** mostra as curvas de energia potencial de Klein-Dunham, derivadas a partir do Programa **TRAPRB**, para esses dois estados eletrônicos. A análise da **Tabela 4.12** permite concluir que a banda vibracional mais

intensa é aquela decorrente da transição ( $v'=0 \rightarrow v'=0$ ), que apresenta probabilidade de emissão espontânea e força de oscilador equivalentes a  $A_{00} = 2,36 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  e  $f_{00} \sim 0,008$ , respectivamente.

A tabela também revela que os tempos de vida radiativos valem 420,2, 469,5 e 528,4 ns, respectivamente, para os 3 primeiros níveis vibracionais do estado eletrônico  $A^3\Pi_i$  do NH. Tempos de vida radiativos foram obtidos por Smith, Brzozowski & Erman (1976) bombardeando amônia com um feixe defletor e periódico de elétrons energéticos. Considerando a estrutura rotacional do radical, Smith e *Colaboradores* demonstraram que, para  $v'=0$ , o tempo de vida gradualmente cresce desde 400 até  $\sim 465$  ns, quando  $4 \leq N' \leq 25$ . Para  $v'=1$ , o comportamento do tempo de vida é mais complicado. Ele decresce desde 413 até 402 ns no intervalo  $5 \leq N' \leq 8$ , crescendo gradualmente até 426 ns, para  $N'=13$ . Nos últimos 13 níveis rotacionais de  $v'=1$ , os tempos de vida decrescem acentuadamente até 41 ns. Uma pré-dissociação, até então desconhecida, é indicada no trabalho desses pesquisadores, cuja origem é o estado  $^5\Sigma^-$  que surge a partir da assíntota do nível fundamental. Essa pré-dissociação pode ser a responsável pelo comportamento apresentado pelos tempos de vida do nível  $v'=1$ . Como os valores que encontramos neste trabalho não levam em conta a estrutura rotacional das espécies moleculares investigadas, fica difícil fazer uma confrontação entre os nossos resultados e aqueles, obtidos experimentalmente por Smith, Brzozowski & Erman (1976). Kirby & Goldfield (1991) realizaram um estudo teórico dos estados tripletos do NH, considerando apenas 2 níveis rotacionais da estrutura vibracional dos estados eletrônicos em questão. Para os 2 primeiros níveis vibracionais excitados do radical, eles obtiveram  $\tau_{v'=0} = 407$  e  $\tau_{v'=1} = 478$  ns, coerentes com os resultados que obtivemos (**Tabela 4.12**).



**Figura 4.8** - Potenciais de Klein-Dunham para o radical NH nos estados eletrônicos  $X^3\Sigma^-$  e  $A^3\Pi_i$ .

**Tabela 4.12** - Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempos de vida radiativos para o estado eletrônico (A-X) do radical NH

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	$\nu_{v''} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ FCF $A_{v''} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ $f_{v''}$
0	29776,80 1,00(00) 2,36(+06) 7,97(-03)	32810,80 2,87(-04) 6,57(+04) 1,83(-04)	35647,60 3,02(-05) 8,70(+02) 2,05(-06)							
1	26651,23 2,79(-04) 2,18(+04) 9,21(-05)	29685,23 9,98(-01) 2,02(+06) 6,89(-03)	32522,03 1,89(-03) 1,49(+05) 4,24(-04)	35161,63 9,00(-05) 3,72(+03) 9,03(-06)	37604,03 1,15(-05) 6,37(+01) 1,35(-07)					
2	23682,36 3,93(-05) 3,57(+02) 1,91(-06)	26716,36 1,81(-03) 3,80(+04) 1,60(-04)	29553,16 9,92(-01) 1,69(+06) 5,80(-03)	32192,76 6,44(-03) 2,47(+05) 7,16(-04)	34635,16 1,30(-04) 1,07(+04) 2,68(-05)	36880,36 5,36(-05) 2,27(+02) 5,01(-07)	38928,36 8,07(-06) 1,77(-01) 3,51(-10)	40779,16 2,04(-06) 8,43(00) 1,52(-08)		
3		23904,19 1,74(-04) 9,24(+02) 4,84(-06)	26740,99 6,05(-03) 5,02(+04) 2,10(-04)	29380,59 9,77(-01) 1,36(+06) 4,72(-03)	31822,99 1,63(-02) 3,52(+05) 1,04(-03)	34068,19 7,58(-05) 2,56(+04) 6,60(-05)	36116,19 1,47(-04) 8,81(+02) 2,03(-06)	37966,99 3,83(-05) 2,60(+03) 5,42(-12)	39620,59 1,04(-05) 2,88(+01) 5,50(-08)	
4		21248,72 1,72(-06) 7,09(+01) 4,71(-07)	24085,52 5,02(-04) 1,48(+03) 7,65(-06)	26725,12 1,50(-02) 6,02(+04) 2,53(-04)	29167,52 9,49(-01) 1,04(+06) 3,66(-03)	31412,72 3,46(-02) 4,49(+05) 1,36(-03)	33460,72 4,62(-06) 5,32(+04) 1,43(-04)	35311,52 2,55(-04) 3,30(+03) 7,94(-06)	36965,12 1,17(-04) 3,97(+01) 8,71(-08)	

Tabela 4.12 (cont.)

$v''$	$v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	$v_{v''}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
5					24226,35	26668,75	28913,95	30961,95	32812,75	34466,35	$v_{v''}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
					1,20(-03)	3,15(-02)	9,01(-01)	6,49(-02)	6,52(-04)	2,39(-04)	FCF
					1,75(+03)	7,02(+04)	7,38(+05)	5,21(+05)	9,85(+04)	1,08(+04)	$A_{v''}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
					8,97(-06)	2,96(-04)	2,65(-03)	1,63(-03)	2,74(-04)	2,74(-05)	$f_{v''}$
6					21884,28	24326,68	26571,88	28619,88	30470,68	32124,28	$v_{v''}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
					2,21(-05)	2,58(-03)	5,89(-02)	8,23(-01)	1,10(-01)	4,37(-03)	FCF
					4,55(+02)	1,50(+03)	8,27(+04)	4,74(+05)	5,45(+05)	1,61(+05)	$A_{v''}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
					2,85(-06)	7,61(-06)	3,51(-04)	1,73(-03)	1,76(-03)	4,69(-04)	$f_{v''}$
7						22141,31	24386,51	26434,51	28285,31	29938,91	$v_{v''}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
						3,91(-05)	5,25(-03)	1,01(-01)	7,08(-01)	1,68(-01)	FCF
						8,53(+02)	6,97(+02)	1,01(+05)	2,60(+05)	5,02(+05)	$A_{v''}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
						5,22(-06)	3,51(-06)	4,34(-04)	9,76(-04)	1,68(-03)	$f_{v''}$
8						20112,64	22357,84	24405,84	26256,64	27910,24	$v_{v''}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
						1,92(-05)	4,59(-05)	1,03(-02)	1,61(-01)	5,49(-01)	FCF
						1,31(+02)	1,44(+03)	1,16(00)	1,30(+05)	1,13(+05)	$A_{v''}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
						9,68(-07)	8,64(-06)	5,86(-09)	5,67(-04)	4,34(-04)	$f_{v''}$
9						18240,67	20485,87	22533,87	24384,67	26038,27	$v_{v''}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
						9,85(-06)	3,61(-05)	2,69(-05)	2,01(-02)	2,38(-01)	FCF
						3,55(+01)	2,28(+02)	2,32(+03)	1,79(+03)	1,77(+05)	$A_{v''}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
						3,20(-07)	1,63(-06)	1,37(-05)	9,02(-06)	7,82(-04)	$f_{v''}$
10							18770,60	20818,60	22669,40	24323,00	$v_{v''}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
							1,78(-05)	5,66(-05)	3,69(-08)	3,91(-02)	FCF
							6,98(+01)	3,32(+02)	3,80(+03)	1,23(+04)	$A_{v''}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
							5,94(-07)	2,30(-06)	2,22(-05)	6,24(-05)	$f_{v''}$

Tabela 4.12 (cont.)

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
11						17212,03	19260,03	21110,83	22764,43	$\nu_{v''} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
						1,11(-05)	2,70(-05)	7,96(-05)	1,52(-04)	<b>FCF</b>
						2,63(+01)	1,16(+02)	4,03(+02)	6,82(+03)	$A_{v''} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
						2,66(-07)	9,37(-07)	2,72(-06)	3,95(-05)	$f_{v''}$
12						15810,16	17858,16	19708,96	21362,56	
						7,40(-06)	1,56(-05)	3,39(-05)	1,05(-04)	
						1,12(+01)	4,44(+01)	1,60(+02)	3,75(+02)	
						1,34(-07)	4,17(-07)	1,23(-06)	2,47(-06)	
$\Sigma A_{v''} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	2,38(+06)	2,13(+06)	1,89(+06)	1,67(+06)	1,47(+06)	1,30(+06)	1,15(+06)	1,04(+06)	9,83(+05)	
$\tau_v \text{ (ns)}$	420,18	469,55	528,43	597,89	678,79	770,29	867,52	957,77	1017,20	

Os números entre parênteses representam potências de 10. Ex.: 1,00(00) = 1,00x10<sup>0</sup>.

Para cada conjunto de dados, a partir do nível vibracional  $v''$ , os resultados aparecem dispostos na seguinte ordem; 1° entrada: números de onda vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ ); 2° entrada: fatores de Franck-Condon; 3° entrada: probabilidades de emissão espontâneas ( $\text{s}^{-1}$ ); 4° entrada: forças de oscilador.

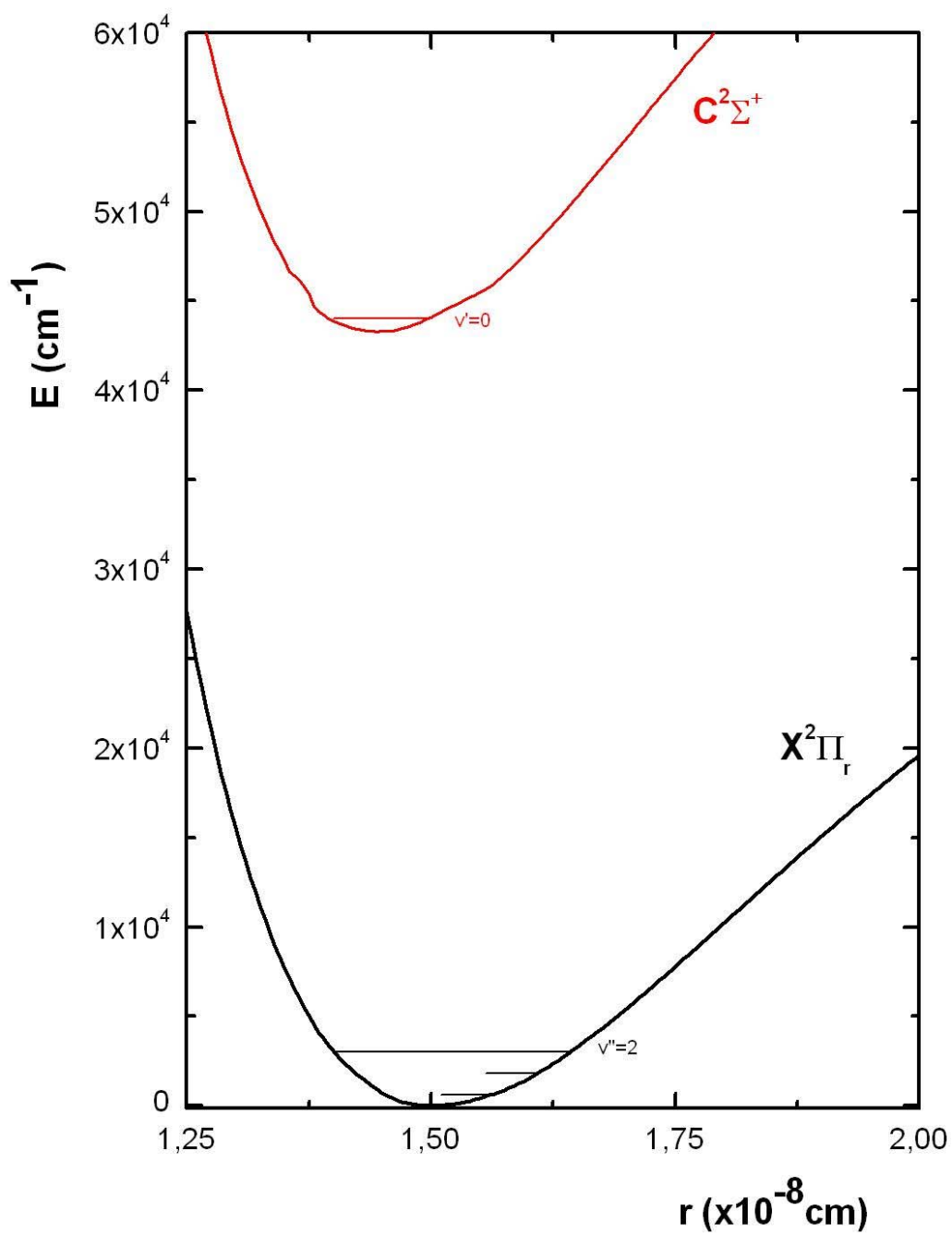
As duas últimas linhas representam as somatórias das probabilidades de emissão espontâneas e os respectivos tempos de vida radiativos.

#### 4.9 SULFETO DE NITROGÊNIO (NS)

O sulfeto de nitrogênio é uma espécie molecular associada à química do nitrogênio (Herbst & Leung, 1989) e à química do enxofre interestelar (Herbst, DeFrees & Koch, 1989). Inicialmente detectado em Sgr B2 por Gottlieb, Ball, Gottlieb et al (1975), o NS é observado principalmente em nuvens moleculares escuras e em regiões de formação de estrelas massivas (McGonagle, Irvine & Minh, 1992; McGonagle, Irvine & Ohishi, 1994). O radical também foi detectado por Irvine, Senay & Lovel (2000) na coma do cometa Hale-Bopp, através da transição rotacional  $J = 15/2 \rightarrow 13/2$  do estado eletrônico fundamental,  $^2\Pi_r$ , em 346GHz.

No nosso estudo, trabalhamos com o sistema eletrônico  $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$ , cujas constantes espectroscópicas são mostradas na **Tabela 3.1**. Nós consideramos um nível puramente vibracional excitado e três níveis pertencentes ao estado eletrônico fundamental. Para o sistema (C-X) do NS, as curvas de energia potencial de Klein-Dunham são ilustradas na **Figura 4.9**, enquanto que os números de onda vibracional (em  $\text{cm}^{-1}$ ) das origens das bandas vibracionais, os fatores de Franck-Condon, as probabilidades de emissão espontâneas (em  $\text{s}^{-1}$ ), as forças de oscilador e o tempo de vida radiativo relativo a  $v'=0$  são mostrados na **Tabela 4.13**.

As energias eletrônica e de dissociação para o estado  $C^2\Sigma^+$  valem  $T_e = 43.290,00$  e  $46.744,78 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (Huber & Herzberg, 1979). De acordo com os resultados mostrados na **Tabela 4.13**, a banda vibracional (0,0) é a mais intensa do sistema (C-X), apresentando  $\nu_{00} = 43.376,97 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{00} = 7,66 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  e  $f_{00} \sim 0,03$ . Para o cálculo das probabilidades de emissão espontâneas e das forças de oscilador nós inferimos os momentos de transição eletrônicos da curva de  $R_e(v',v'')$  com  $r$ , fornecida por Lie, Peyerimhoff & Buenker (1985). As probabilidades de emissão espontâneas, mostradas na **Tabela 4.13**, geraram um tempo de vida radiativo  $\tau_{v'=0} = 69,3 \text{ ns}$ , enquanto que Lie, Peyerimhoff & Buenker (1985) deduziram  $\tau_{v'=0} = 30 \text{ ns}$ . Tanto o nosso resultado quanto o de Lie e *Colaboradores* são muito diferentes daquele obtido experimentalmente ( $\tau_{v'=0} = 6,5 \text{ ns}$ ) por Chiu & Silvers (1975). A diferença pronunciada nos tempos de vida radiativos é um forte indicativo da pré-dissociação do estado eletrônico  $C^2\Sigma^+$ .



**Figura 4.9** - Potenciais de Klein-Dunham para o radical NS nos estados eletrônicos  $X^2\Pi_r$  e  $C^2\Sigma^+$ .

**Tabela 4.13** - Números de onda vibracional, fatores de Franck-Condon, probabilidades de emissão espontâneas, forças de oscilador e tempo de vida radiativo para o estado eletrônico (C - X) do radical NS

$v'' \backslash v'$	0	
0	43376,97	$\nu_{v'v''}$ (cm <sup>-1</sup> )
	5,89(-01)	FCF
	7,66(+06)	$A_{v'v''}$ (s <sup>-1</sup> )
	3,05(-03)	$f_{v'v''}$
1	41565,30	
	3,10(-01)	
	4,92(+06)	
	2,13(-03)	
2	38564,05	
	1,28(-01)	
	1,81(+06)	
	9,12(-04)	
$\Sigma A_{v'v''}$ (s <sup>-1</sup> )	1,44(+07)	
$\tau_{v'}$ (ns)	69,3	

Os números entre parênteses representam potências de 10. Ex.: 5,89(-01) = 5,89x10<sup>-01</sup>.

Para cada conjunto de dados, a partir do nível vibracional  $v''$ , os resultados aparecem dispostos na seguinte ordem; 1° entrada: números de onda vibracional (cm<sup>-1</sup>); 2° entrada: fatores de Franck-Condon; 3° entrada: probabilidades de emissão espontâneas (s<sup>-1</sup>); 4° entrada: forças de oscilador.

As duas últimas linhas representam a somatória das probabilidades de emissão espontâneas e o tempo de vida radiativo, respectivamente.

#### 4.10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, nós investigamos as estruturas eletrônicas de 9 espécies moleculares observadas em diversos ambientes astrofísicos obtendo, para cada espécie, as principais probabilidades de emissão espontâneas, as forças de oscilador e os tempos de vida radiativos. No **Capítulo 1** procuramos descrever a importância e os locais onde essas espécies moleculares são comumente detectadas. No **Capítulo 2** apresentamos a fundamentação teórico-metodológica utilizada enquanto que, no **Capítulo 3**, descrevemos as grades computacionais que foram aplicadas às espécies investigadas. Finalmente, no **Capítulo 4**, discutimos os resultados decorrentes da aplicação dos programas computacionais para cada

espécie molecular. Os principais resultados aparecem resumidos na **Tabela 4.14** onde, nas duas primeiras colunas temos as espécies moleculares e seus respectivos sistemas eletrônicos. Na 3<sup>a</sup> coluna são mostradas as principais forças de oscilador, enquanto que os tempos de vida radiativos aqui obtidos e aqueles encontrados na literatura são apresentados nas colunas 4 e 5, respectivamente. Finalmente, na última coluna, inserimos as principais referências encontradas na literatura para os tempos de vida.

Tabela 4.14 – Resumo dos principais resultados para as forças de oscilador e tempos de vida radiativos

Espécie Molecular	Sistema Eletrônico	Forças de Oscilador ( $f_{v'v''}$ )	Tempos de Vida Radiativos ( $\tau_{v'}$ )	Tempos de Vida Radiativos ( $\tau_{v'}$ - Literatura)	Referência
CH	$A^2\Delta - X^2\Pi$	$f_{00} = 5,62 \times 10^{-3}$ $f_{11} = 5,03 \times 10^{-3}$	$\tau_{v'=0} = 483,6$ ns $\tau_{v'=1} = 530,7$ ns	$\tau_{v'=0} = 535$ e $\tau_{v'=1} = 540$ ns	HLL (1975)
	$B^2\Sigma - X^2\Pi$	$f_{00} = 3,81 \times 10^{-3}$ $f_{11} = 1,46 \times 10^{-3}$	$\tau_{v'=0} = 271,6$ ns $\tau_{v'=1} = 333,9$ ns	$\tau_{v'=0} = 260$ $\tau_{v'=1} = 400$ ns	HLL (1975)
	$C^2\Sigma - X^2\Pi$	$f_{00} = 4,03 \times 10^{-3}$	$\tau_{v'=0} = 91,7$ ns	$\tau_{v'=0} = 89,0$ ns	HLL (1975)
CN	$A^2\Pi - X^2\Sigma^+$	$f_{00} = 2,35 \times 10^{-3}$ $f_{1010} = 2,04 \times 10^{-6}$	$\tau_{v'=0} = 11,3$ $\mu$ s $\tau_{v'=10} = 5,2$ $\mu$ s	$\tau_{v'=0} = 14,2$ e $\tau_{v'=10} = 5,2$ $\mu$ s	SL (1982)
	$B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$	$f_{00} = 3,79 \times 10^{-2}$ $f_{55} = 1,73 \times 10^{-2}$	$\tau_{v'=0} = 54,2$ ns $\tau_{v'=5} = 61,3$ ns	$\tau_{v'=0} = 60,8$ ns, $\tau_{v'=5} = 67,3$ ns	LB (1973), JAC(1974), DEL (1978)
SiO	$A^1\Pi - X^1\Sigma^+$	$f_{00} = 4,23 \times 10^{-2}$	$\tau_{v'=0} = 8,5$ ns	$\tau_{v'=0} = 9,6$ ns	HSL (1972)
	$E^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$	$f_{00} = 8,76 \times 10^{-5}$	$\tau_{v'=0} = 7,4$ ns	$\tau_{v'=0} = 10,5$ ns	EHS (1973)
OH	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	$f_{00} = 1,06 \times 10^{-3}$	$\tau_{v'=0} = 673,1$ ns	$\tau_{v'=0} = 686$ ns, $\tau_{v'=0} = 693$ ns	DK (1979) GBW (1973)

Tabela 4.14 (cont.)

Espécie Molecular	Sistema Eletrônico	Forças de Oscilador ( $f_{v'v''}$ )	Tempos de Vida Radiativos ( $\tau_{v'}$ )	Tempos de Vida Radiativos ( $\tau_{v'}$ - Literatura)	Referência
NH	$A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$	$f_{00} = 7,97 \times 10^{-3}$ $f_{11} = 6,89 \times 10^{-3}$	$\tau_{v'=0} = 420,2$ ns $\tau_{v'=1} = 469,5$ ns	$\tau_{v'=0} = 407$ ns, $\tau_{v'=1} = 478$ ns	KG (1990)
NS	$C^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$	$f_{00} = 3,05 \times 10^{-3}$	$\tau_{v'=0} = 69,3$ ns	$\tau_{v'=0} = 6,5$ ns	CS(1975)
CO	$A^1\Pi - X^1\Sigma^+$	$f_{00} = 1,46 \times 10^{-2}$ $f_{66} = 5,22 \times 10^{-4}$	$\tau_{v'=0} = 7,8$ ns $\tau_{v'=6} = 10,9$ ns	$\tau_{v'=0} = 9,90$ e $\tau_{v'=6} = 9,05$ ns	FBL (1983)
CS	$A^1\Pi - X^1\Sigma^+$	$f_{00} = 8,69 \times 10^{-3}$ $f_{22} = 2,14 \times 10^{-3}$ $f_{44} = 3,19 \times 10^{-5}$	$\tau_{v'=0} = 196,6$ ns $\tau_{v'=2} = 208,8$ ns $\tau_{v'=4} = 225,3$ ns	$\tau_{v'=0} = 176$ ns, $\tau_{v'=2} = 203$ ns $\tau_{v'=0} = 167$ ns, $\tau_{v'=4} = 223$ ns	SC (1972) ORN(1998)
NO	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	$f_{00} = 2,12 \times 10^{-4}$ $f_{11} = 3,52 \times 10^{-4}$ $f_{22} = 1,91 \times 10^{-4}$	$\tau_{v'=0} = 223,9$ ns $\tau_{v'=1} = 214,5$ ns $\tau_{v'=2} = 207,4$ ns	$\tau_{v'=0} = 202$ ns, $\tau_{v'=1} = 192$ ns, $\tau_{v'=2} = 182$ ns	PC (1986)

HLL: Hinze, Lie e Liu.

BBE: Brzozowski, Bunker, Elander, et al..

SC: Silvers e Chiu.

ORN: Ornellas.

PC: Piper e Cowles.

SL: Sneden e Lambert.

LB: Luk e Bersohn.

JAC: Jackson.

FBL: Field, Benoist d'Azy, Lavalée, et al..

HSL: Hayden Smith e Listz.

EHS: Elander e Hayden Smith.

DK: Dimpfl e Kinsey.

GBW: German, Bergeman, Weinstock.

KG: Kirby e Goldfield.

CS: Chiu e Silvers.

## REFERÊNCIAS

A'HEARN, M. F. e FESTOU, M., 1990, "Physics and Chemistry of Comets", ed. W. F. Huebner, Springer – Verlag, 69.

A'HEARN, M. F. e MILLIS, R. L., 1980, *Astron. J.* **85**, 74.

A'HEARN, M. F., 1982, "Comets", ed. L. L. Wilkening, The University of Arizona Press, Tucson, Arizona.

A'HEARN, M. F., HANISH, R. J. e THUBER, C. H., 1980, *Astron. J.* **85**, 74.

A'HEARN, M. F., MILLIS, R. L., SHLEICHER, D. G. et al., 1995, *Icarus* **118**, 223.

AITKEN, D. K., SMITH, C. H., JAMES, S. D. et al., 1988a, *Mon. Not. R. Astron. Soc* **231**, 7.

AITKEN, D. K., SMITH, C. H., JAMES, S. D. et al., 1988b, *Mon. Not. R. Astron. Soc* **235**, 19.

ARPIGNY, C., 1965, *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* **3**, 351.

BACHILLER, R., MARTÍN-PINTADO, J. e FUENTE, A., 1991, *Atron. Astrophys.* **243**, L21.

BEER, R., LAMBERT, D. L. e SNEDEN, C., 1974, *PASP* **86**, 806.

BLAMONT, J. E. e FESTOU, M., 1974, *Icarus* **23**, 538.

BOBROVNIKOFF, N. T., 1939, *Astrophys. J.* **89**, 301.

BOUCHET, P., DANZIGER, I. J. e LUCY, L. B., 1991, "Supernovae", ed. S. E. Woosley, New York : Springer – Verlag, 49.

BOUCHET, P., SLEZAK, E., LE BERTRE, T. et al., 1989, *Astron. Astrophys. Supplement Series* **80**, 379.

BREGMAN, J. D., GOEBEL, J. H. e STRECKER, D.W., 1978, *Astrophys. J.* **223**, L45.

BROCKLEHURST, B., HERBERT, G. R., INNANEN, S. H. et al., 1971, "Identification Atlas of Molecular Spectra", 9, Toronto: York University, Center for Research in Experimental Space Science.

BROIDA, H. P. e SHULER, K.E., 1952, *J. Chem. Phys.* **20**, 168.

BRZOZOWSKI, J., BUNKER, P., ELANDER, N. et al., 1976 *Astrophys. J.* **207**, 414.

CARTWRIGHT, D. C. e HAY, P. J., 1982, *Astrophys. J.* **257**, 383.

CHIU, C. L. e SILVERS, S. J., 1975, *J. Chem. Phys.* **63**, 1095.

CODE, A. D. e SAVAGE, B. D., 1972, *Science* **177**, 213.

CONLEY, C., HALPERN, J. B., WOOD, V. J. et al., 1980, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 274.  
COSMOVICI, C. B., BIERMAN, L. e ARPIGNY, C., 1982, "The Need of Coordinated Ground – Based Observations of Halley's Comet", ESO Workshop, 131.

CRANE, P., 1992, "Astrochemistry of cosmic phenomena", p. 127, IAU Symp no. **150**, P. D. Singh (ed.), Kluwer Academic Publ., Dordrecht.

CRUTCHER, R. M. e WATSON, W. D., 1976, *Astrophys. J.* **209**, 778.

CUCCHIARO, A. e MALAISE, D., 1982, *Astron. Astrophys.* **114**, 102.

DESPOIS, D., GÉRARD, E., CROVISIER, J. et al., 1981, *Astron. Astrophys.* **99**, 320.

DICKMAN, R. L., 1976, Ph. D. Thesis, Columbia University.

DIMPFL, W. L. e KINSEY, J. L., 1979, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **21**, 233.

DOWNES, D., GENZEL, R., HJALMARSON, A. et al., 1982, *Astrophys. J.* **252**, L29.

DRDLA, K., KNAPP, G. R. e VAN DISHOCK, E. F., 1989, *Astrophys. J.* **345**, 815.

DURIC, N., ERMAN, P. e LARSSON, M., 1978, *Phys. Scr.* **18**, 39.

EHRENFREUND, P. e CHARNLEY, S., 2000, "Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth", *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **38**, 427.

ELANDER, N. e HAYDEM SMITH, W. H., 1973, *Astrophys. J.* **184**, 311.

ETOKA, S., COHEN, R. J. e GRAY, M. D., 2005, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **360**, 1162.

FELDMAN, P. D. e BRUNE, W. H., 1976, *Astrophys. J., Lett.* **209**, L45.

FELDMAN, P. D., WEAVER, H. A., FESTOU, M. C. et al., 1980, *Nature.* **286**, 132.

FELDMAN, U., 1990, *Astrophys. J.* **364**, 322.

FIELD, R. W., BENOIST d'AZY, O., LAVOLLÉE, M. et al., 1983, *J. Chem. Phys.* **78**, 2838.

GERMAN, K. R., BERGEMAN, T. H., WEINSTOCK, E. M. et al., 1973, *J. Chem. Phys.* **58**, 4304.

GOTTIEB, C. A., BALL, J. A., GOTTIEB, E. W. et al., 1975, *Astrophys. J.* **200**, L147.

GREVESSE, N. e SAUVAL, A. J., 1973, *Astron. Astrophys.* **27**, 29.

HASEGAWA, T., KAIFU, N., INATANI, J. et al., 1984, *Astrophys. J.* **283**, 117.

HAUSCHILD, H., GÜSTEN, R., PHILLIPS, T. G. et al., 1993, *Astron. Astrophys.* **273**, L23.

HAYDEN SMITH, W. H. e LISZT, H. S., 1972, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **12**, 505.

HAYDEN SMITH, W. H., BRZOZOWSKI, J. e ERMAN, J., 1976, J. Chem. Phys. **64**, 4628.

HERBST, E. e LEUNG, C. M., 1989, Astrophys. J. **69**, 271.

HERBST, E., DEFREES, D. J. e KOCH, W., 1989, Mon. Not. R. Astron. Soc **237**, 1057.

HEURLINGER, T., 1918, Ph. D. thesis, University of Lund.

HINZE, J., LIE, G. C. e LIU, B., 1975, Astrophys. J. **196**, 621.

HUBER, K. P. e HERZBERG, G., 1979, "Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Company, New York, 716.

HUTAWARAKORAN, B., COHEN, R. J. e BREBNER, G. C., 2002, Mon. Not. R. Astron. Soc. **330**, 349.

IRVINE, W. M., SENAY, M. e LOVEL, A. J., 2000, Icarus **143**, 412.

JACKSON, W. M., 1974, J. Chem. Phys. **61**, 4177.

JACKSON, W. M., BUTTERWORTH, P. S. e BALLARD, D., 1986, Astrophys. J. **304**, 515.

JACKSON, W. M., HALPERN, J. B., FELDMAN, P. D. et al., 1982, Astron. Astrophys. **107**, 385.

JEFFERTS, K. B., PENZIAS, A. A. e WILSON, R. W., 1970, Astrophys. Lett. **161**, L87.

KATAYAMA, D. H., MILLER, T. A. e BONDYBEY, V. E., 1979, J. Chem. Phys. **71**, 1662.

KELLER, H. U. e LILLIE, C. F., 1974, Astron. Astrophys. **34**, 187.

KELLER, H. U., 1976, Space Sc. Rev. **18**, 641.

KERNS, B. e DUNCAN, A. B. F., 1972, Astrophys. J. **172**, 331.

KIRBY, K. P. e GOLDFIELD, E. M., 1991, J. Chem. Phys. **94**, 1271.

KNOWLES, P. J., WERNER, H. J., HAY, P. J. et al., 1988, J. Chem. Phys. **89**, 7334.

KRISHNA SWAMY, K. S. e WALLIS, M. K., 1987, Mon. Not. R. Astr. Soc. **228**, 305.

KRISHNA SWAMY, K. S., 1981, Astron. Astrophys. **97**, 110.

LADA, C. J., OPPENHEIMER, M. e HARTQUIST, T. W., 1978, Astrophys. J. **226**, L153.

LAMBERT, D. L. e BEER, R., 1972, Astrophys. J. **177**, 541.

LAMBERT, D. L., JEFFREY, A. B., HINKLE, K. H. et al., 1984, Astrophys. J. **284**, 223.

LANGHOFF, S. R., VAN DISHOCK, E. F., WETMORE, R. et al., 1982, J. Chem. Phys. **77**, 1379.

LARSSON, M., SIEGBAHN, P. E. M. e AGREN, H., 1983, Astrophys. J. **272**, 369.

LIE, G. C., PEYERIMHOFF, S. D. e BUENKER, R. J., 1985, J. Chem. Phys. **82**, 2672.

LINDQVIST, M., NYMAN, L-A, OLOFSSON, H. et al., 1988, Astron. Astrophys. **205**, L15.

LISZT, H. S. e TURNER, B. E., 1978, Astrophys. J. **224**, L73.

LITVAK, M. M. e RODRIGUEZ KUIPER, E. N., 1982, Astrophys. J. **253**, 622.

LUK, C. K. e BERSOHN, R., 1973, J. Chem. Phys. **58**, 2153.

MAHON, C. A., STAMPANONI, A., LUQUE, J. et al., 1997, J. Mol. Spectrosc. **183**, 19.

MARTÍN-PINTADO, J., BAUCHILLER, R. e FUENTE, A., 1992, Astron. Astrophys. **254**, 315.

McGONAGLE, D., IRVINE, W. M. e MINH, Y. C., 1992, in Astrochemistry of cosmic phenomena, p. 227, IAU Symp no. **150**, P. D. Singh (ed.), Kluwer Academic Publ., Dordrecht.

McGONAGLE, D., IRVINE, W. M. e OHISHI, M., 1994, Astrophys. J. **422**, 621.

McKELLAR, A., 1940, Publ. Astr. Soc. Pac. **52**, 187.

NEWBURN, R. L. e SPINRAD, H., 1984, Astron. J. **89**, 289.

NEWBURN, R. L. e SPINRAD, H., 1985, Astron. J. **90**, 2591.

NICOLET, M., 1938, Z. Astrophys. **15**, 145.

OLIVA, E., MOORWOOD, A. F. M. e DANZIGER, I. J., 1987, IAU Circ., 4484.

OMONT, A., LUCAS, R., MORRIS M. et al., 1993, Astron. Astrophys. **267**, 490.

ORNELLAS, F. R., 1998, Chem. Phys. Lett. **296**, 25.

PENZIAS, A. A., JEFFERTS, K. B. e WILSON, R. W., 1971, Astrophys. J. **165**, 229.

PENZIAS, A. A., SOLOMON, P. M., JEFFERTS, K. B. et al., 1972, Astrophys. J. Lett. **174**, L43.

PIPER, L. G. e COWLES, L. M., 1986, J. Chem. Phys. **85**, 2419.

ROACH, R. E., 1939, *Astrophys. J.* **89**, 99.

ROCHE, P. F., AITKEN, D. K. e SMITH, C. H., 1993, *Mon. Not. R. Astron. Soc* **261**, 522.

SILVERS, S. J. e CHIU, C. L., 1972, *J. Chem. Phys.* **56**, 5663.

SMITH, A. M., STECHER, T. P. e CASSWELL, L., 1980, *Astrophys. J.* **242**, 402.

SNEDEN, C. e LAMBERT, D. L., 1982, *Astrophys. J.* **259**, 381.

SNYDER, L. E. e BUHL, D., 1972, *Astrophys. J.* **177**, 619.

SWINGS, P. e DUFAY, J., 1958, *C. R. Acad. Sci.* **246**, 1121.

SWINGS, P. e HASER, L., 1956, "Atlas of Representative Cometary Spectra", Louvain Ceuterick Press.

SWINGS, P. e ROSENFELD, L., 1937, *Astrophys. J.* **86**, 483.

SWINGS, P., DUFAY, J. e HASER, L., 1957, *C. R. Acad. Sci.* **245**, 1765.

SWINGS, P., ELVEY, C.T. e BABCOCK, H. W., 1941, *Astrophys. J.* **94**, 320.

TAHERIAN, M. R. e SLANGER, T. G., 1984, *J. Chem. Phys.* **81**, 3814.

TATUM, J. B. e GILLESPIE, M.I., 1977, *Astrophys. J.* **218**, 569.

TATUM, J. B., 1984, *Astron. Astrophys.* **135**, 183.

TURNER, B. E. e ZUCKERMAN, B., 1974, *Astrophys. J. Lett.* **187**, 59.

VAN DISHOECK, E. F., 1987, *J. Chem. Phys.* **86**, 196.

VAN DISHOECK, E. F., JANSEN, D. J. e PHILLIPS, T. G., 1993, *Astron. Astrophys.* **279**, 541.

WALKER, C. K., LADA, C. J., YOUNG, E. T. et al., 1986, *Astrophys. J.* **309**, L47.

WEAVER, H. A., FELDMAN, P. D., FESTOU, M. C. et al., 1981, *Icarus* **47**, 449.

WILSON, R. W., PENZIAS, A. A., JEFFERTS, K. B. et al., 1971, *Astrophys. J.* **167**, L97.

WOODEN, D. H., RANK, D. M., BREGMAN, J. D. et al., 1993, *Astron. Astrophys. Supplement Series* **88**, 477.

YORKA, S. B., 1983, *Astron. J.* **88**, 1816.

ZIURYS, L. M., FRIBERG, P. e IRVINE, W. M., 1989, *Astrophys. J.* **343**, 201.

ZIURYS, L. M., SNELL, R. L. e DICKMAN, R. L., 1989, *Astrophys. J.* **341**, 857.

## ANEXO

## ANEXO

**Tabela 1:** Apresenta algumas espécies moleculares presentes nas estruturas do MI e em Cometas. Adaptada de Mann & Williams, Nature 1980, **283**, 721.

**Tabela 1** – Algumas espécies moleculares observadas no MI e em Cometas<sup>(a)</sup>.

Fórmula Química	Denominação	Fontes Inicialmente Detectadas	Tipo de Espectro	Densidade Colunar (cm <sup>-2</sup> )	Referências
<b>ESPÉCIES MOLECULARES COM 2 ÁTOMOS</b>					
H <sub>2</sub>	Hidrogênio Molecular	ξ Per	A	~10 <sup>20</sup>	1
		ξ Per	A	-	2
		BN, KL	E	~10 <sup>19</sup>	3
HD	Hidreto de Deutério	ξ Per	A	10 <sup>14</sup> - 10 <sup>15</sup>	4
		13 fontes	A	< 10 <sup>15</sup>	5
CH	Radical Metilideno	Muitas fontes	A	≤10 <sup>13</sup>	8
		Cas A	E	-	9, 85
CH <sup>+</sup>	Íon Metilideno	75 estrelas	A	-	6
		300 estrelas	A	-	7
OH	Radical Oxidrila	Cas A	A	~ 2 x 10 <sup>14</sup>	10
		87 fontes	M	-	11
		oPer	A	~10 <sup>13</sup>	12
C <sub>2</sub>	Dicarbono	Cyg OB2 No. 12	A	~10 <sup>14</sup>	13
		ζ Oph	A	~8 x 10 <sup>12</sup>	14
		ζ Oph	A	3 x 10 <sup>12</sup>	87
CN	Radical Cianogênio	Várias fontes	A	-	8
		Ori A, W51	E	~10 <sup>15</sup>	15
CO	Monóxido de Carbono	Ori A + 8 fontes	E	>10 <sup>17</sup>	16
		Surveys	E	10 <sup>18</sup> - 10 <sup>19</sup>	17, 18
		ζ Oph	A	10 <sup>15</sup>	19
		3 fontes	A	~10 <sup>20</sup>	20
NO	Monóxido de Nitrogênio	Sgr B2	E	2 x 10 <sup>16</sup>	21
CS	Monossulfeto de Carbono	Ori A, + 3 fontes	E	10 <sup>13</sup> - 10 <sup>15</sup>	22
		30 fontes	E	10 <sup>13</sup> - 10 <sup>15</sup>	23
SiO	Monóxido de Silício	Sgr B2	E	~4 x 10 <sup>13</sup>	24
		16 fontes	E, (M)	-	25
SO	Monóxido de Enxofre	Ori A + outras	E	≤ 2 x 10 <sup>14</sup>	26
		18 fontes	E	≤ 2 x 10 <sup>14</sup>	27
NS	Sulfeto de Nitrogênio	Sgr B2	E	~10 <sup>14</sup>	28
		Sgr B2	E	-	29
SiS	Sulfeto de Silício	Sgr B2, IRC+10216	E	4X10 <sup>13</sup>	30

Tabela 1 (cont.)

Fórmula Química	Denominação	Fontes Inicialmente Detectadas	Tipo de Espectro	Densidade Colunar (cm <sup>-2</sup> )	Referências
<b>ESPÉCIES MOLECULARES COM 3 ÁTOMOS</b>					
<i>H<sub>2</sub>O</i>	Água	Sgr B2, + 2 fontes 10 fontes	E, M E	>10 <sup>17</sup> -	31 32, 84
<i>C<sub>2</sub>H</i>	Radical Etilil	13 fontes	E	5x10 <sup>14</sup>	33
<i>HCN</i>	Ácido Cianídrico	6 fontes 4 fontes	E E	~10 <sup>15</sup> -	- 34
<i>HNC</i>	Hidrogênio Isocianato	- OriA, + 3 fontes	E -	- -	35 36
<i>HCO</i>	Radical Formila	4 fontes	E	~10 <sup>13</sup>	37
<i>H<sub>2</sub>S</i>	Ácido Sulfídrico	7 fontes	E	≤ 10 <sup>15</sup>	38
<i>HNO</i>	Hidreto de Nitroxila	Sgr B2, NGC2024	E	≤ 10 <sup>15</sup> (Sgr B2)	39
<i>OCS</i>	Sulfeto de Carbonilo	Sgr B2 -	E E	≤ 3 x 10 <sup>15</sup> -	40 41, 42
<i>SO<sub>2</sub></i>	Dióxido de Enxofre	Ori A, Sgr B2	E	~10 <sup>16</sup>	43
<b>ESPÉCIES MOLECULARES COM 4 ÁTOMOS</b>					
<i>NH<sub>3</sub></i>	Amônia	Sgr B2 11 fontes	E E	~ 2 x 10 <sup>16</sup> -	44 45
<i>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></i>	Acetileno	IRC+10216	A	≤ 10 <sup>17</sup>	46
<i>H<sub>2</sub>CO</i>	Formaldeído	17 fontes 28 fontes	A A	~ 10 <sup>14</sup> (Sgr B2) -	47 48
<i>HNCO</i>	Ácido Isociânico	Sgr B2, W51	E	~ 5 x 10 <sup>14</sup>	49
<i>H<sub>2</sub>CS</i>	Tioformaldeído	Sgr B2 Sgr B2	E A	> 10 <sup>16</sup> -	50 51
<i>C<sub>3</sub>N</i>	Cianoetnil	IRC+10216	E	≤ 10 <sup>15</sup>	52
<i>HNCS</i>	Ácido Tioisociânico	Sgr B2	E	~2 x 10 <sup>13</sup>	86
<b>ESPÉCIES MOLECULARES COM 5 ÁTOMOS</b>					
<i>CH<sub>4</sub></i>	Metano	Ori A	E	~10 <sup>22</sup>	54
<i>CH<sub>2</sub>NH</i>	Metanimina	SgrB2	E	> 3 x 10 <sup>14</sup>	55

Tabela 1 (cont.)

Fórmula Química	Denominação	Fontes Inicialmente Detectadas	Tipo de Espectro	Densidade Colunar (cm <sup>-2</sup> )	Referências
CH <sub>2</sub> CO	Ceteno	Sgr B2	E	10 <sup>14</sup>	56
NH <sub>2</sub> CN	Cianamida	Sgr B2	E	2 x 10 <sup>13</sup>	57
HCOOH	Ácido Fórmico	Sgr B2 Sgr B2	E E	10 <sup>12</sup> – 10 <sup>13</sup> ~ 5 x 10 <sup>13</sup>	58 59
C <sub>4</sub> H	Radical Butadinila	IRC+10216	E	4 x 10 <sup>14</sup> – 3 x 10 <sup>15</sup>	60
HC <sub>3</sub> N	Cianoacetileno	Sgr B2 17 fontes	E E	~ 10 <sup>14</sup> >10 <sup>14</sup>	61 62
<b>MOLÉCULAS COM 6 ÁTOMOS</b>					
CH <sub>3</sub> OH	Álcool Metílico	SgrA, B2 14 fontes	E E	- ~ 6 x 10 <sup>14</sup>	63 64
CH <sub>3</sub> CN	Acetonitrila	SgrA, B2 Ori A	E E	2 x 10 <sup>14</sup> -	65 66
NH <sub>2</sub> HCO	Formamida	SgrA, B2 SgrA, B2	E E	6 x 10 <sup>14</sup> ~ 10 <sup>15</sup>	67 68
CH <sub>3</sub> SH	Metil Mercaptan	Sgr B2	E	~ 10 <sup>14</sup>	53
<b>ESPÉCIES MOLECULARES COM 7 ÁTOMOS</b>					
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	Metilamina	Sgr B2, Ori A Ori A	E E	~ 10 <sup>15</sup> ~ 10 <sup>15</sup>	69 70
CH <sub>3</sub> CCH	Metilacetileno	Sgr B2 Sgr B2	E E	~ 3 x 10 <sup>15</sup> -	71 66
CH <sub>3</sub> CHO	Acetaldeído	Sgr A, B2 Sgr B2	E E	> 3 x 10 <sup>14</sup> -	72 73
CH <sub>2</sub> CHCN	Cianeto de Vinila	Sgr B2 Sgr B2	E E	~ 4 x 10 <sup>13</sup> ~ 3 x 10 <sup>13</sup>	74 75
HC <sub>5</sub> N	Cianodiacetileno	Sgr B2 TMC 1, 2	E E	~ 10 <sup>13</sup> ~ 10 <sup>14</sup>	76 77
<b>ESPÉCIES MOLECULARES COM 8 ÁTOMOS</b>					
HCOOCH <sub>3</sub>	Formiato de Metila	Sgr B2	E	~ 2 x 10 <sup>13</sup>	78
<b>ESPÉCIES MOLECULARES COM 9 ÁTOMOS</b>					
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Álcool Etilico	Sgr B2	E	~ 10 <sup>15</sup>	79
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	Éter Metílico	Ori A	E	~ 10 <sup>15</sup>	80
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	Propionitrila	Ori A, Sgr B2	E	~ 10 <sup>14</sup>	81
HC <sub>7</sub> N	Cianohexatrieno	TMC1, 2	E	~ 2 x 10 <sup>12</sup>	82

**Tabela 1** (cont.)

<b>Fórmula Química</b>	<b>Denominação</b>	<b>Fontes Inicialmente Detectadas</b>	<b>Tipo de Espectro</b>	<b>Densidade Colunar (cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>Referências</b>
<b>ESPÉCIES MOLECULARES COM 11 ÁTOMOS</b>					
HC <sub>9</sub> N	Cianooctatetraeno	Heiles 2	E	~ 3 x 10 <sup>12</sup>	83
<b>ESPÉCIES MOLECULARES COM 13 ÁTOMOS</b>					
HC <sub>11</sub> N	Cianodecapentaeno	TMC-1	E	1 x 10 <sup>12</sup>	88

<sup>(a)</sup> Adaptada de Mann & Williams (1980); as espécies moleculares observadas em cometas aparecem em itálico; na coluna referente ao espectro, as letras indicam: A = absorção, E = emissão e M = emissão MASER.

#### REFERÊNCIAS DA TABELA

1. CARRUTHERS, G. R., 1970, *Astrophys. J. Lett.* **166**, L181.
2. SAVAGE, B. D. et al., 1977, *Astrophys. J.* **216**, 291.
3. GAUTIER III, T. N. et al., 1976, *Astrophys. J. Lett.* **207**, L129.
4. SPITZER, L. et al., 1973, *Astrophys. J. Lett.* **181**, L116.
5. SPITZER, L. et al., 1975, *Astrophys. J. Suppl.* **28**, 373.
6. DOUGLAS, A. E. e HERZBERG, G., 1941, *Astrophys. J.* **94**, 381.
7. ADAMS, W. S., 1949, *Astrophys. J.* **109**, 354.
8. McKELLAR, A., 1940, *Publ. Astr. Soc. Pac.* **52**, 187.
9. TURNER, B. E. e ZUCKERMAN, B., 1973, *Bull. Am. Astr. Soc.* **5**, 420; 1974, *Astrophys. J. Lett.* **187**, L59.
10. WEINREB, S. et al., 1963, *Nature* **200**, 829.
11. TURNER, B. E., 1969, *Astrophys. J.* **74**, 985.
12. SNOW, T. P. Jr, 1975, *Astrophys. J. Lett.* **201**, L21.
13. SOUZA, S. P. e LUTZ, B. L., 1977, *Astrophys. J. Lett.* **216**, L49.
14. CHAFFEE, F. H. Jr e LUTZ, B. L., 1978, *Astrophys. J. Lett.* **221**, L91.
15. JEFFERS, K. B. et al., 1970, *Astrophys. J. Lett.* **161**, L87.
16. WILSON, R. W. et al., 1970, *Astrophys. J. Lett.* **161**, L43.
17. WANNIER, P. G. et al., 1976, *Astrophys. J.* **204**, 26.
18. WILSON, W.J. et al., 1974, *Astrophys. J.* **191**, 357.
19. SMITH, A. M. e STECHER, T. P., 1971, *Astrophys. J. Lett.* **164**, L43.
20. GEBALLE, T. et al., 1973, *Astrophys. J.* **183**, 499.
21. LISZT, H. S. e TURNER, B. E., 1978, *Astrophys. J. Lett.* **224**, L73.
22. PENZIAS, A. A. et al., 1971, *Astrophys. J. Lett.* **168**, L53.
23. TURNER, B. E., 1973, *Astrophys. J.* **186**, 123.
24. WILSON, R. W. et al., 1971, *Astrophys. J. Lett.* **167**, L97.

25. SNYDER, L. E. e BUHL, D., 1975, *Astrophys. J.* **197**, 329.
26. GOTTLIEB, C. A. e BALL, J. A., 1973, *Astrophys. J. Lett.* **184**, L59.
27. GOTTLIEB, C. A. et al., 1978, *Astrophys. J.* **219**, 77.
28. GOTTLIEB, C. A. et al., 1975, *Astrophys. J. Lett.* **200**, L147.
29. KUIPER, J. B. H. et al., 1975, *Astrophys. J. Lett.* **200**, L151.
30. MORRIS, M., 1975, *Astrophys. J. Lett.* **199**, L47.
31. CHEUNG, A. C. et al., 1969, *Nature* **221**, 626.
32. MEEKS, M. L. et al., 1969, *Science* **165**, 180.
33. TUCKER, K. D. et al., 1974, *Astrophys. J. Lett.* **193**, L115.
34. GOTTLIEB, C. A. et al., 1975, *Astrophys. J.* **202**, 655.
35. SNYDER, L. E. e BUHL, D., 1971, *Bull. Am. Astr. Soc.* **3**, 388.
36. SNELL, R. L. e WOOTEN, H. A., 1977, *Astrophys. J. Lett.* **216**, L111.
37. SNYDER, L. E. et al., 1976, *Astrophys. J. Lett.* **208**, L91.
38. THADDEUS, P. e KUTNER, M. L., 1972, *Astrophys. J. Lett.* **176**, L75.
39. ULICH, B. L., HOLLIS, J. M. e SNYDER, L. E., 1977, *Astrophys. J. Lett.* **217**, L105.
40. JEFFERTS, K. B., et al., 1971, *Astrophys. J. Lett.* **168**, L111.
41. SOLOMON, P. M. et al., 1973, *Astrophys. J.* **185**, 699.
42. HOLLIS, J. M. e ULICH, B. L., 1977, *Astrophys. J.* **214**, 699.
43. SNYDER, L. E. et al., 1975, *Astrophys. J. Lett.* **198**, L81.
44. CHEUNG, A. C. et al., 1968, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1701.
45. MORRIS, M. et al., 1973, *Astrophys. J.* **186**, 501.
46. RIDGEWAY, et al., 1976, *Nature* **264**, 345.
47. SNYDER, L. E. et al., 1969, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 679.
48. ZUCKERMAN, B. et al., 1970, *Astrophys. J.* **160**, 485.
49. SNYDER, L. E. e BUHL, D., 1972, *Astrophys. J. Lett.* **198**, L81.
50. SINCLAIR, M. W. et al., 1973, *Aust. J. Phys.* **26**, 85.
51. DOHERTY, L. H., MACLEOD, J. M. e OKA, T., 1974, *Astrophys. J. Lett.* **192**, L157.
52. GUÉLIN, M. e THADDEUS, P., 1977, *Astrophys. J. Lett.* **212**, L81.
53. LINKE, R. A. et al., 1979, *Astrophys. J. Lett.* **234**, L139.
54. FOX, A. K. e JENNINGS, D. E., 1978, *Astrophys. J. Lett.* **226**, L43.
55. GODFREY, P. D. et al., 1973, *Astrophys. Lett.* **13**, 119.
56. TURNER, B. E., 1977, *Astrophys. J. Lett.* **213**, L75.
57. TURNER, B. E. et al., 1975, *Astrophys. J. Lett.* **201**, L149.
58. ZUCKERMAN, B. et al., 1971, *Astrophys. J. Lett.* **163**, L41.
59. WINNERWISSER, G. E CHURCHWELL, E., 1975, *Astrophys. J. Lett.* **200**, L33.
60. GUÉLIN, M., GREEN, S. e THADDEUS, P., 1978, *Astrophys. J. Lett.* **224**, L27.
61. TUNER, B. E., 1971, *Astrophys. J. Lett.* **163**, L35.
62. MORRIS, M. et al., 1976, *Astrophys. J.* **205**, 82.
63. BALL, J., 1970, *Astrophys. J. Lett.* **162**, L203.
64. GOTTLIEB, C. A. et al., 1979, *Astrophys. J.* **227**, 422.

65. SOLOMON, P. M. et al., 1971, *Astrophys. J. Lett.* **168**, L107.
66. LOVAS, F. J. et al., 1976, *Astrophys. J.* **209**, 770.
67. RUBIN, R. H. et al., 1971 *Astrophys. J. Lett.* **169**, L39.
68. GOTTLIEB, C. A. et al., 1973, *Astrophys. J.* **182**, 699.
69. KAIFU, N. et al., 1974, *Astrophys. J. Lett.* **191**, L135.
70. FOURIKIS, N. et al., *Astrophys. J. Lett.* **191**, L139.
71. SNYDER, L. E. e BUHL, D., 1973, *Nature* **243**, 45.
72. GOTTLIEB, C. A., 1973, "Molecules in Galatic Environment", ed. Gordon, M. A. & Snyder, L. E., Wiley, New York.
73. FOURIKIS, N. et al., 1974, *Aust. J. Phys.* **27**, 423.
74. GARDNER, F.F. e WINNEWISSER, G., 1975, *Astrophys. J. Lett.* **195**, L127.
75. JOHNSON, D. R. et al., 1977, *Astrophys. J.* **218**, 370.
76. AVERY, L. W. et al., 1976, *Astrophys. J. Lett.* **205**, L173.
77. WALMSLEY, C. M. et al., 1979, preprint.
78. BROWN, R. D. et al., 1975, *Astrophys. J. Lett.* **197**, L29.
79. ZUCKERMAN, B. et al., 1975, *Astrophys. J. Lett.* **196**, L99.
80. SNYDER, L. E. et al., 1974, *Astrophys. J. Lett.* **191**, L79.
81. JOHNSON, D. R. et al., 1977, *Astrophys. J.* **218**, 370.
82. LITTLE, L. T. et al., 1978, *Mon. Not. R. astr. Soc.* **183**, 45P.
83. BROTEN, N. W. et al., 1978, *Astrophys. J. Lett.* **223**, L105.
84. KNOWLES, S. H., 1969, *Science* **163**, 1055 ; **166**, 221.
85. RYDBECK, O. E. H. et al., 1973, *Nature* **246**, 466.
86. FRERKING, M. A. et al., 1979, *Astrophys. J. Lett.* **234**, L143.
87. SNOW, T. P. Jr, 1978, *Astrophys. J. Lett.* **220**, L93.
88. BELL, M. B., FELDMAN, P. A., WATSON, J. K. G. et al., 1999, *Astrophys. J.* **518**, 740.