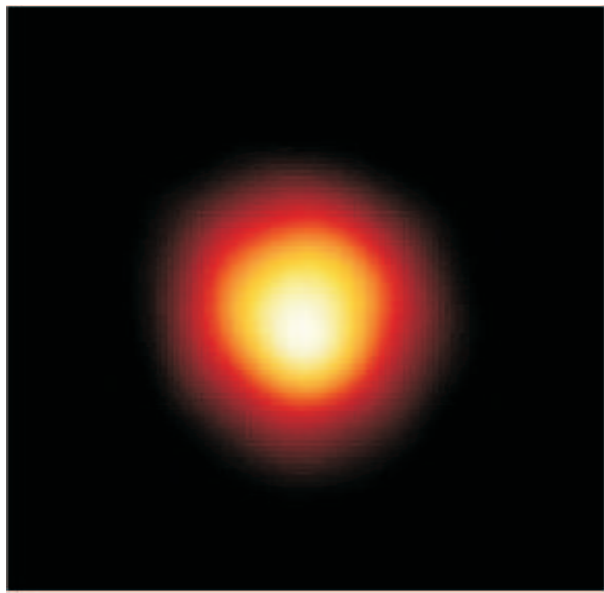


Estudio de la Química en la Envoltura Circunestelar IRC +10216

Laboratorio de Astrofísica Molecular
Centro de Astrobiología
CSIC-INTA



Departamento de Física Teórica
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Madrid

Marcelino Agúndez Chico

Estudio de la Química en la Envoltura Circunestelar IRC +10216

Memoria para acceder al grado de Doctor realizada por:

Marcelino Agúndez Chico

Director:

Prof. José Cernicharo Quintanilla

Laboratorio de Astrofísica Molecular
Centro de Astrobiología
CSIC-INTA

Tutor: **Prof. Carlos Eiroa de San Francisco**

Departamento de Física Teórica
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Madrid

Junio 2009

Índice de Materias

PARTE I. INTRODUCCIÓN	7
1 Astrofísica Molecular	9
1.1 Breve Historia de la Astrofísica Molecular	9
1.2 El Universo Molecular	14
1.3 Comentarios finales y Literatura específica	45
2 Envolturas circunestelares en estrellas AGB	49
2.1 Evolución estelar: la fase AGB	49
2.2 Observaciones de estrellas AGB	55
2.3 Formación de vientos en estrellas AGB	60
2.4 Anatomía de una envoltura circunestelar	67
2.5 La envoltura circunestelar IRC +10216	83
PARTE II. MÉTODOS EN ASTROFÍSICA MOLECULAR	95
3 Química Interestelar y Circunestelar	97
3.1 Equilibrio químico	97
3.2 Fundamentos de cinética química	106
3.3 Reacciones importantes en astrofísica molecular	111
3.4 Modelos químicos de nubes interestelares y circunestelares	125
4 Transporte de Radiación y Excitación Molecular	132
4.1 Consideraciones básicas	132
4.2 Soluciones al problema del transporte de radiación	138
4.3 Cálculo del perfil de línea	145
PARTE III. LA QUÍMICA EN LA ENVOLTURA DE IRC +10216	151
5 La Envoltura Molecular de IRC +10216: Observaciones y Modelos	153
5.1 Observaciones astronómicas de IRC +10216	153
5.2 Modelo físico de la envoltura circunestelar	167
5.3 Análisis de la envoltura molecular interna de IRC +10216	170
5.4 Análisis de la envoltura molecular externa de IRC +10216	187
6 La Química del Fósforo	207
6.1 ¿En qué forma está el fósforo en el Cosmos? - Antecedentes	207
6.2 Equilibrio químico en la atmósfera de estrellas AGB	212
6.3 Identificación de HCP y de PH ₃ en IRC +10216	214
6.4 La química del fósforo en IRC +10216	219
6.5 ¿En qué forma está el fósforo en el Cosmos? - Perspectivas	231
7 Aniones Moleculares	235
7.1 Aniones en Astrofísica - Antecedentes	235
7.2 Detección de C ₄ H ⁻ , C ₃ N ⁻ , y C ₅ N ⁻ en IRC +10216	240
7.3 Abundancias y formación de aniones en IRC +10216	246

7.4	Detección de C_4H^- en L1527	256
7.5	Aniones moleculares en el espacio - Perspectivas	258
8	Conclusiones y Perspectivas	264
8.1	Visión general de la química en la envoltura de IRC +10216	264
8.2	Conclusiones	271
8.3	Perspectivas	273
	Publicaciones	275
	Bibliografía	277
	Lista de Figuras	310
	Lista de Tablas	312

PARTE I.
INTRODUCCIÓN

Capítulo 1

Astrofísica Molecular

El tema tratado en esta tesis se enmarca dentro de una rama de la Astronomía que se conoce como Astrofísica Molecular, y que se ocupa del estudio del contenido molecular en diferentes regiones interestelares y circunestelares del Universo. En este capítulo haremos un breve repaso de los orígenes y desarrollo de la astrofísica molecular haciendo hincapié en los descubrimientos que sentaron las bases de lo que es hoy en día esta rama de la astronomía. Asimismo, haremos un recorrido por las diferentes regiones del Cosmos en que las moléculas son o han sido importantes, desde las edades más tempranas del Universo hasta los sistemas planetarios actuales. De esta manera pretendemos poner en un contexto adecuado el tema sobre el que trata esta tesis, que no es otro sino el estudio de la envoltura circunestelar IRC +10216, uno de los múltiples objetos astrofísicos en que la presencia de moléculas es especialmente importante.

1.1 Breve Historia de la Astrofísica Molecular

Mientras la astronomía es una ciencia casi tan antigua como el hombre, la astrofísica molecular es un campo relativamente nuevo que cuenta con tan sólo medio siglo de historia. Su nacimiento tiene mucho que ver con el origen y desarrollo de la radioastronomía, ya que la mayor parte de información sobre el contenido molecular del Universo la recibimos en forma de radiación electromagnética de baja frecuencia, en el rango de las ondas de radio.

La radioastronomía debe su existencia en gran parte a las investigaciones pioneras de Karl G. Jansky en los años 30, cuyo trabajo para los laboratorios Bell sobre las interferencias atmosféricas en las radio comunicaciones transatlánticas, dio lugar a la primera detección de ondas de radio de origen extraterrestre. Jansky usó una antena rotatoria sintonizada a una longitud de onda de 14.6 m durante un período de un año, en 1932, y detectó una señal débil proveniente de alguna fuente cuya orientación en el cielo oscilaba con un período corto de 24 h y otro mayor de 1 año (ver Fig. 1.1). Esto le llevó a concluir que la fuente emisora estaba localizada en algún punto fijo de la esfera celeste, que Jansky identificó con el centro de la Vía Láctea (Jansky 1933; Jansky 1935). Este descubrimiento puso de manifiesto, por una parte, que existen fuentes celestes fuera del Sistema Solar que emiten de manera apreciable en el rango de radiofrecuencias, y por otra, que a pesar de tratarse de señales débiles es posible detectarlas con radiotelescopios situados en tierra.

El descubrimiento de las ondas de radio de origen extraterrestre tuvo una notable repercusión en los medios de comunicación de la época, aunque pasó en gran medida desapercibido para la comunidad científica. Una de las pocas personas que dio importancia al hallazgo de Jansky fue Grote Reber, quien en 1937 construyó una antena de 9 m de diámetro diseñada específicamente para observaciones astronómicas, y que puede considerarse como la primera versión de radiotelescopio moderno. Con ella pudo observar una amplia región de la esfera celeste y consiguió realizar un mapa de la emisión a una longitud de onda de 1.9 m, cuyo máximo aparecía en la constelación de Sagittarius, en el centro de la Vía Láctea, y se extendía hacia las constelaciones de Cygnus, Cassiopeia, Canis Major, y Puppis.

A pesar de la escasa formación en astronomía de Jansky y Reber, ambos consiguieron aportar luz sobre el origen de las ondas de radio detectadas. Jansky sugirió que la emisión podría deberse a *algún tipo de agitación térmica de partículas cargadas ... (las cuales) se encuentran no sólo en las estrellas, sino también en la muy considerable cantidad de materia interestelar que*

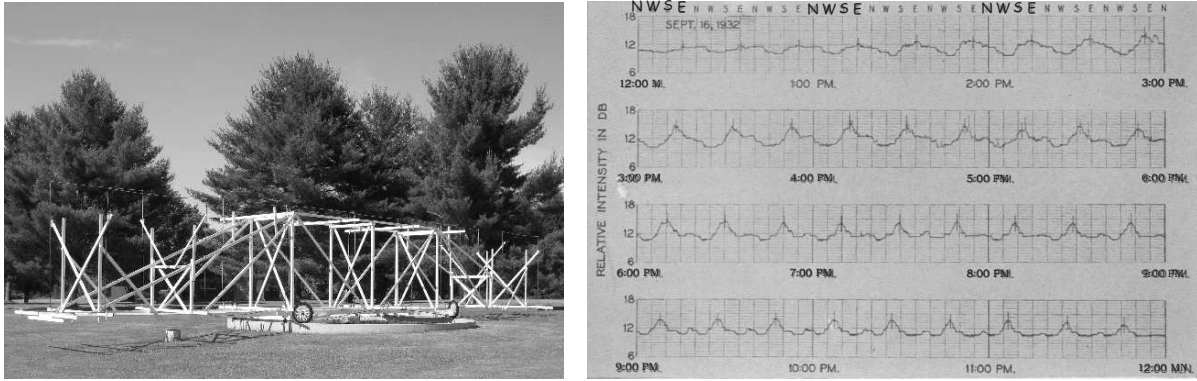


FIGURA 1.1: Izquierda.- Réplica de la antena usada por Jansky en 1932, situada en la sede del National Radio Astronomical Observatory (NRAO) en Green Bank (West Virginia). Derecha.- Muestra con ondas de radio de origen extraterrestre en la que se aprecia cómo varía la dirección de llegada (en el eje superior) del máximo de emisión a lo largo del tiempo (en el eje inferior). La antena rota alrededor de su eje vertical con un período de 20 minutos. El gráfico ha sido obtenido de Jansky (1933).

está distribuida por toda la Vía Láctea". Por su parte, Reber, al observar a una longitud de onda de 1.9 m, diferente de 14.6 m en que observó Jansky, comprobó que la radiación no era discreta sino que se extendía a varias longitudes de onda. Además, demostró que la radiación no tenía un origen térmico ya que la intensidad no aumentaba de manera proporcional al cuadrado de la frecuencia, como predice la ley de Rayleigh-Jeans. Hoy día sabemos que la radiación observada por Jansky y Reber proviene de emisión sincrotrón, i.e. radiación emitida por electrones que se mueven a gran velocidad en el campo magnético del medio interestelar ambiente.

G. Reber consiguió publicar sus resultados en una revista especializada en astronomía como el *Astrophysical Journal* (Reber 1944). Ésta fue la primera vez que un artículo en que se informaba sobre la emisión radio del cielo era publicado en una revista de astronomía, lo que abrió la puerta para que otros científicos construyeran nuevas antenas e investigaran extensivamente la emisión de ondas de radio provenientes de diferentes regiones del cielo, inaugurando así el campo de la radioastronomía. Hasta ese momento, la astronomía observacional se había limitado a la exploración del rango visible del espectro electromagnético, en que la atmósfera terrestre es transparente (ver Fig. 1.2). El hallazgo de Jansky abrió una nueva ventana para la exploración del Universo que afectaría de manera radical a nuestra visión del Cosmos. En su honor, la unidad de flujo en radioastronomía recibe el nombre de *jansky* ($10^{-26} \text{ W m}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$).

En los años 30 y coincidiendo con el nacimiento de la radioastronomía, comenzó a existir un cierto interés por parte de la comunidad astrofísica sobre la posible presencia de moléculas en el medio interestelar. Por aquel entonces se conocía acerca de la existencia de moléculas como CH, CN, C₂, y TiO en la atmósfera del Sol y otras estrellas. Estas moléculas eran identificadas mediante bandas de absorción anchas en el espectro visible de la estrella en cuestión (e.g. Russell 1934). Además de las líneas de origen estelar, el espectro visible mostraba en ocasiones líneas de absorción más estrechas que delataban un origen interestelar, i.e. eran producidas por algún tipo de constituyente del gas interestelar difuso situado entre la estrella y el observador. Algunas de estas líneas interestelares correspondían a átomos ionizados como Ca⁺² o Na⁺, aunque otras permanecían sin identificar (e.g. Merrill et al. 1937; Beals & Blanchet 1938). La presencia de moléculas en el medio interestelar difuso se tenía como algo altamente improbable en virtud del intenso campo de radiación ultravioleta interestelar que disociaría rápidamente cualquier molécula presente. Sin embargo, varios autores hicieron notar la coincidencia en

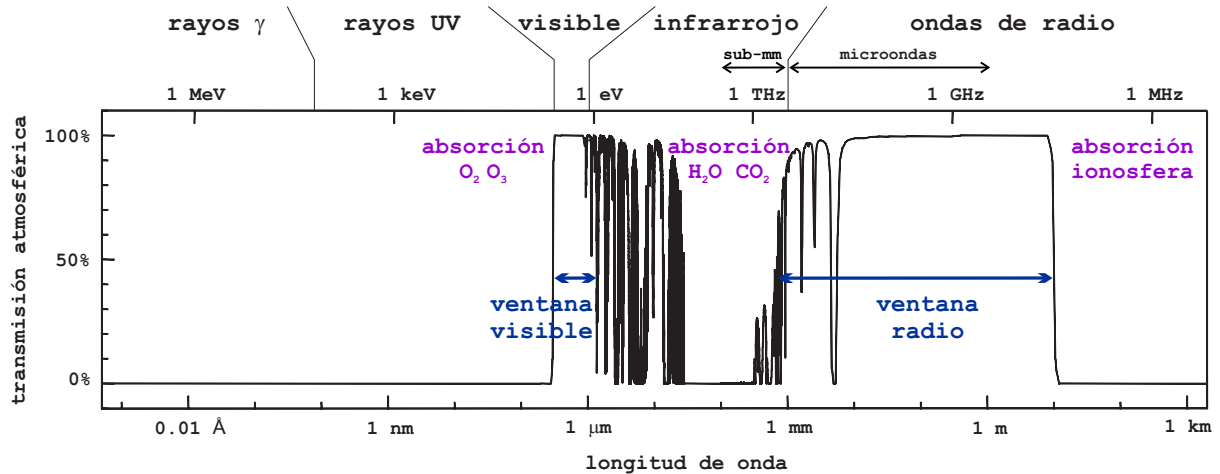


FIGURA 1.2: Transmisión de la atmósfera terrestre en Mauna Kea para una columna de agua precipitable de 1 mm. Datos obtenidos de Gemini Observatory para el rango infrarrojo cercano y medio: $0.9\text{--}29\ \mu\text{m}$ (<http://www.gemini.edu/sciops/telescopes-and-sites/observing-condition-constraints>; Lord 1992), y de Caltech Submillimeter Observatory para la región de radio: $100\ \mu\text{m}\text{--}0.3\ \text{m}$ (<http://www.submm.caltech.edu/cso/weather/atplot.shtml>; Cernicharo 1985; Pardo et al. 2001). Para el resto de regiones del espectro la transmisión se ha aproximado como 0 % ó 100 %. Se indica la posición de las ventanas atmosféricas en el rango del visible y radio. Además existen ventanas en que la atmósfera es parcialmente transparente en la región del infrarrojo cercano y medio ($\lambda\sim 1\text{--}20\ \mu\text{m}$).

la longitud de onda de algunas de las líneas interestelares sin identificar con transiciones de moléculas como CH o CN, y analizaron la posibilidad de que algunas moléculas sencillas, fundamentalmente diatómicas, pudieran sobrevivir a las duras condiciones interestelares con una abundancia suficiente como para producir líneas de absorción detectables (Swings & Rosenfeld 1937; McKellar 1940). A principios de los años 40 ya se tenían evidencias suficientemente sólidas de la presencia de CH, CN, y CH^+ en el medio interestelar (Adams 1941; Douglas & Herzberg 1941).

La detección de emisión radio desde regiones situadas fuera del Sistema Solar y el descubrimiento de al menos tres moléculas interestelares sentaron las bases de lo que vendría a ser la Astrofísica Molecular. En los años que siguieron a la Segunda Guerra Mundial, la radioastronomía experimentó un gran desarrollo. La construcción y mejora de nuevos receptores y antenas comenzó a producir interesantes resultados, alcanzando su punto álgido durante la década de los años 60. Por aquella época se había descubierto la línea de hidrógeno atómico a 21 cm (Ewen & Purcell 1951), se descubrieron los cuásares, objetos muy lejanos que figuran entre las fuentes más brillantes del Universo (Schmidt 1963), los púlsares, o estrellas de neutrones que giran a gran velocidad emitiendo pulsos de ondas de radio (Hewish et al. 1968), la radiación de fondo de microondas, que supuso la primera prueba sólida a favor de la teoría del Big Bang (Penzias & Wilson 1965; Dicke et al. 1965), y de mayor interés en lo que respecta a esta tesis, se detectó por primera vez una molécula en el medio interestelar mediante técnicas de radio. Se trataba del radical hidroxilo, OH, el cual se identificó mediante la transición de desdoblamiento de tipo Λ en su estado de rotación fundamental $^2\Pi_{3/2}\ J=3/2$, a una longitud de onda de 18 cm (Weinreb et al. 1963).

Unos años después del descubrimiento de OH en el medio interestelar, a finales de los años 60, comenzó el auténtico *boom* de detecciones moleculares, con la identificación de amoníaco (NH_3 ; Cheung et al. 1968), agua (H_2O ; Cheung et al. 1969), formaldehído (H_2CO ; Snyder et al. 1969), monóxido de carbono (CO ; Wilson et al. 1970), y muchas otras, la mayoría de naturaleza orgánica (véase e.g. Buhl & Ponnampertuma 1971; Winnewiser 1975; Watson 1976; Townes

1977). El tipo de líneas moleculares observadas correspondía a transiciones de baja excitación, i.e. entre niveles de poca energía, mientras las regiones en se descubría la existencia de moléculas eran en su mayoría nubes de gas y polvo frías y densas, que únicamente podían ser estudiadas en el dominio de las radiofrecuencias debido a su carácter opaco a la radiación visible.

El descubrimiento de este Universo Molecular trajo consigo un cambio en el paradigma sobre la naturaleza del medio interestelar. Las estrellas únicamente ocupan una mínima parte del espacio disponible. Por ejemplo, en el entorno del Sistema Solar la separación media entre estrellas es ~ 1 parsec (3×10^{18} cm) mientras que el diámetro de una estrella como el Sol es $\sim 10^{11}$ cm. Durante mucho tiempo, esta inmensa extensión de espacio entre las estrellas se consideró como un medio esencialmente vacío. En los años 30, la idea de un medio interestelar no vacío comenzó a ganar aceptación, principalmente debido a observaciones en el visible de líneas atómicas de calcio y sodio ionizados de origen interestelar, y a la evidencia sobre la extinción de luz estelar producida por pequeñas partículas sólidas interestelares. La posterior identificación de CH, CN, y CH^+ mediante líneas visibles junto con el descubrimiento de la línea de 21 cm de H, trajo consigo la idea de un medio interestelar constituido principalmente por un gas de hidrógeno atómico, con densidades de ~ 1 partícula/cm³, mientras el resto de elementos, más pesados y con una abundancia sensiblemente inferior, se encontraría como granos de polvo, en forma atómica, o bien formando parte de unas pocas moléculas diatómicas sencillas.

Tras el *boom* de detecciones de moléculas a comienzos de los años 70, esta visión del medio interestelar cambió de forma radical. La detección de las dos moléculas más abundantes en el Universo: CO (Wilson et al. 1970) y sobre todo H₂, observada mediante transiciones electrónicas en la región del ultravioleta (Carruters 1970), puso de manifiesto que en muchas nubes interestelares el gas se encontraba esencialmente en forma molecular, y no en forma atómica. La observación de la molécula más abundante (H₂) únicamente era posible mediante instrumentos a bordo de globos aerostáticos, cohetes, o aviones, ya que sus transiciones ocurren a longitudes de onda en que la atmósfera terrestre es muy opaca. En cambio, la segunda molécula más abundante (CO), fácilmente observable mediante transiciones de rotación a longitudes de onda milimétricas, resultó ser un excelente trazador del gas molecular allá donde éste se encontrara. Las observaciones astronómicas de CO demostraron que las nubes moleculares se encuentran distribuidas por toda la Vía Láctea, aunque localizadas preferentemente en las regiones del centro galáctico (Scoville & Solomon 1975; Burton et al. 1975). Se descubrió, además, que la existencia de nubes moleculares no era exclusiva de nuestra galaxia, sino que en otras galaxias gran parte del material interestelar también estaba en forma molecular (e.g. Rickard et al. 1975).

La observación de líneas en emisión en nubes moleculares implicaba que en estas regiones la densidad debía estar en torno a 10^3 - 10^6 partículas/cm³, sensiblemente superior a los valores manejados hasta la fecha para el medio interestelar. Densidades de este orden son necesarias para poder excitar las transiciones observadas mediante colisiones con otras partículas. Por ejemplo, la transición $J=1 \rightarrow 0$ de CO tiene una tasa de emisión espontánea $A_{J=1 \rightarrow 0} \sim 7 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, mientras que el coeficiente de excitación del nivel $J=0$ al nivel $J=1$ por colisiones con moléculas de H₂ es $\gamma_{J=0 \rightarrow 1} \sim 6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a una temperatura de 10 K. Esto implica que, en ausencia de un campo de radiación externo, para excitar el nivel $J=1$ por colisiones es necesaria una densidad de partículas del orden de $A_{J=1 \rightarrow 0} / \gamma_{J=0 \rightarrow 1} \sim 10^3 \text{ cm}^{-3}$ o mayor. La observación de distintas moléculas y transiciones poseía, por tanto, un enorme potencial para extraer información física de la nubes, para lo cual era necesario tener un conocimiento detallado de la estructura de niveles de energía así como de los posibles mecanismos de excitación entre éstos. Por ejemplo, en el mismo artículo que anunciaba la primera detección de NH₃

(Cheung et al. 1968) ya se reconoció el potencial de esta molécula para trazar la temperatura cinética del gas, mediante la observación de distintas líneas de inversión J_K ($J=K$), algo que continua siendo utilizado en la actualidad (e.g. Walmsley & Ungerechts 1983). Del mismo modo, la observación de moléculas hacía posible obtener estimaciones de otras propiedades de las nubes como la densidad de partículas, la masa total, la dinámica de colapso o expansión, etc. En algunos casos, además, era posible utilizar la temperatura de excitación molecular como una medida independiente de la temperatura del fondo cósmico de microondas (Thaddeus 1972). De hecho, la primera determinación de la temperatura del fondo cósmico de microondas la realizó, aunque sin ser consciente de ello, Andrew McKellar en 1941, tras derivar una temperatura rotacional para CN de 2.3° K a partir de observaciones en la dirección de ξ Ophiuchi (McKellar 1941). Esto fue curiosamente recogido 9 años más tarde por Gerhard Herzberg en su libro *"Molecular spectra and molecular structure: I. Spectra of diatomic molecules"* del siguiente modo: *"A partir del cociente de intensidades de las líneas (de CN) con $K=0$ y $K=1$ se obtiene una temperatura de rotación de 2.3° K, la cual por supuesto tiene sólo un significado muy restringido"* (Herzberg 1989).

Aparte de la utilidad para trazar las propiedades físicas de las nubes interestelares, la observación de moléculas con una cierta complejidad química era ya de por sí algo interesante, en hilo con la elucidación de las rutas químicas responsables de su formación y la posible conexión de esta química interestelar con el origen de la vida en La Tierra. Así, a principios de los años 70 surgió la Química Interestelar, que se ocupaba del estudio de las reacciones químicas en el medio interestelar y trataba de explicar la formación de las, cada vez más numerosas, moléculas que se iban descubriendo. Varias ideas y sugerencias se propusieron para explicar la síntesis molecular, entre ellas (ver e.g. Rank et al. 1971): (1) formación de moléculas mediante colisiones binarias reactivas en fase gas; (2) formación en la superficie de los granos de polvo; (3) formación de moléculas en las atmósferas densas de estrellas y posterior expulsión al medio interestelar. Esta última explicación acabó siendo descartada como vía principal de formación de moléculas interestelares, ya que difícilmente las moléculas formadas en la atmósfera estelar podrían sobrevivir su largo camino por el medio interestelar sin ser destruidas por la radiación ultravioleta ambiente. Los dos primeros mecanismos, en cambio, continúan hoy en día siendo los más ampliamente aceptados y constituyen la base de la química interestelar. Además de la formación de las moléculas, era necesario explicar por qué éstas sobrevivían y no eran destruidas en una escala de tiempo inferior a la de formación. En el caso de las nubes densas, donde la mayoría de moléculas eran detectadas, el polvo de la propia nube proporcionaría una opacidad elevada frente a la radiación ultravioleta interestelar, protegiendo así el interior de la nube frente a este tipo de radiación energética que, de otra manera, disociaría rápidamente la mayor parte de moléculas en escalas de tiempo menores de ~ 100 años. Los primeros trabajos que realizan un estudio exhaustivo y cuantitativo de la química interestelar aparecen publicados a partir de 1973 (Watson 1973; Herbst & Klemperer 1973). En estos trabajos se identifican varios puntos clave en lo que respecta a la química en nubes densas: 1. - El hidrógeno está principalmente como H_2 , para el cual la única vía de formación eficiente en el medio interestelar es la recombinación de átomos de hidrógeno en la superficie de granos de polvo (e.g. Field et al. 1966). 2. - La química interestelar comienza por la acción de los rayos cósmicos los cuales, a diferencia de la radiación ultravioleta, pueden penetrar en el interior de la nube causando la ionización de H_2 y He. El H_2^+ formado se transforma inmediatamente en H_3^+ mediante la reacción:



la cual posee una elevada exotermicidad (~ 1.7 eV) y además es muy rápida ($k \sim 10^{-9}$ cm³

s^{-1}). La extremada eficiencia de la reacción (1.1) hizo pensar que la presencia de H_3^+ en el medio interestelar era algo altamente probable (Martin et al. 1961), aunque desde entonces pasaron más de 30 años hasta que finalmente se consiguió detectar en el espacio interestelar (Geballe & Oka 1996), en parte debido a que la caracterización espectroscópica del ion H_3^+ en el laboratorio se resistió a los espectroscopistas durante muchos años (ver e.g. Herzberg 1979; Oka 1980). 3.- La molécula H_3^+ , una vez formada, es la que inicia la cadena de reacciones químicas responsable de la síntesis molecular en el medio interestelar. Debido a que la afinidad protónica de H_2 (4.4 eV) es menor que la de la mayor parte de átomos y moléculas, la molécula H_3^+ actúa como una especie de donador protónico universal en reacciones del tipo $H_3^+ + X \rightarrow HX^+ + H_2$. Al protonarse, la especie neutra X se activa desde un punto de vista químico, ya que HX^+ es bastante más reactiva que X, y puede participar en un mayor número de reacciones. 4.- En el medio interestelar la temperatura cinética del gas es generalmente baja (<100 K), lo que hace que únicamente puedan jugar un papel importante aquellas reacciones que sean exotérmicas y que ocurran de manera rápida (i.e. sin energía de activación). Entre éstas, se reconoció la importancia de las reacciones entre un ion positivo y una molécula neutra (ion-molécula) como el principal tipo de reacciones responsables de llevar a cabo la síntesis de moléculas poliatómicas en el medio interestelar. El marco teórico inicialmente propuesto por Watson (1973) y Herbst & Klemperer (1973) sobre la química interestelar resultó extraordinariamente prolífico a la hora de explicar la formación molecular en nubes densas y continua, hoy en día, vigente en sus puntos básicos.

1.2 El Universo Molecular

La materia en estado molecular supone tan sólo una pequeña fracción de la masa en el Universo. A pesar de esto, las moléculas son, en gran medida, responsables del aspecto actual del Universo ya que juegan un papel clave en varios de los procesos que han ocurrido a lo largo de su evolución desde el Big Bang, tales como la formación de galaxias y de estrellas.

La mayor parte de la masa del Universo (~ 80 %) parece estar en forma de materia oscura, cuya composición es a día de hoy desconocida. El resto de la masa está en forma de materia ordinaria, denominada materia bariónica, la cual está concentrada de forma mayoritaria en las estrellas mientras que el medio interestelar (Interstellar Medium; ISM) tan solo contiene alrededor de un 10 % de la masa bariónica. Mientras las estrellas son ciertamente visibles cuando miramos al cielo el medio interestelar pasa generalmente desapercibido ya que no brilla tanto como lo hacen las estrellas. Aún así, el ISM contiene la materia a partir de la cual se formarán nuevas estrellas y por lo tanto es un actor principal en el ciclo de vida de la materia. Por medio interestelar entendemos, de modo general, todo aquello que se encuentra en el espacio entre las estrellas, lo que engloba a una gran variedad de regiones con condiciones físicas muy diferentes (ver Fig. 1.3). Así, existen regiones muy calientes en las que el gas está ionizado, las cuales ocupan la mayor parte del volumen del ISM. Entre éstas podemos distinguir entre gas coronal, extremadamente caliente ($\sim 10^6$ K) y enrarecido (< 0.01 cm^{-3}), y gas difuso ionizado, también caliente ($\sim 10,000$ K) y algo más denso ($0.1-10$ cm^{-3}). Entre las regiones con gas ionizado se cuentan también las regiones HII, generalmente localizadas alrededor de estrellas calientes, aunque suponen una muy pequeña fracción del volumen y masa del ISM. Además existen regiones HI, menos calientes (en general $< 10,000$ K aunque en la mayor parte de casos < 100 K), donde el gas se encuentra fundamentalmente en forma atómica y neutra, y que pueden ser observadas mediante la línea a 21 cm del átomo de H. Por último, también existen nubes más frías y densas (< 300 K, 10^3-10^6 partículas cm^{-3}) en las que el gas está esencialmente en

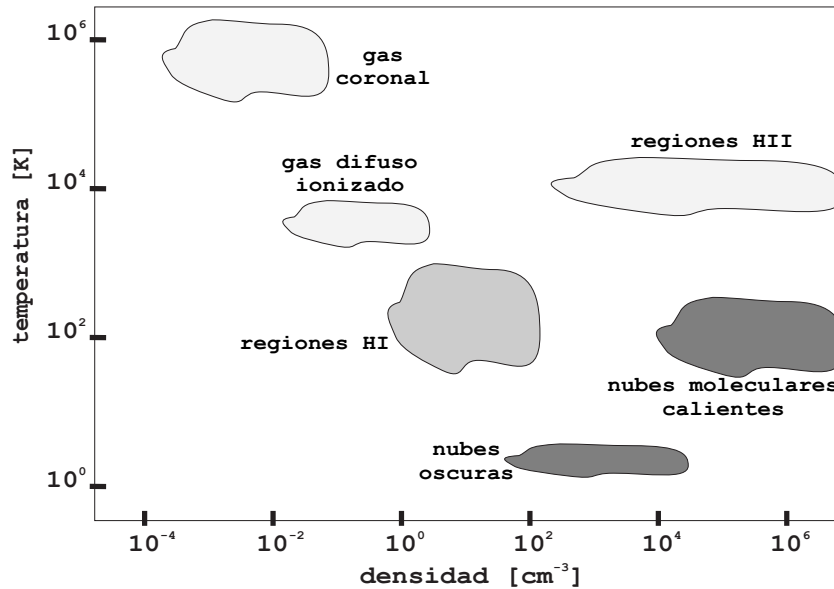


FIGURA 1.3: Diagrama temperatura-densidad mostrando las distintas fases presentes en el medio interestelar. La escala de color se mueve de claro a oscuro según la transición gas ionizado \rightarrow gas atómico neutro \rightarrow gas molecular. Diagrama construido a partir de los datos recogidos en la Tabla I de Ferrière (2001) y en la Tabla 1.2 de Kwok (2007).

forma molecular y que se trazan habitualmente a través de la emisión en líneas de rotación de CO. Dentro de las nubes moleculares, podemos distinguir entre nubes oscuras, con temperaturas menores de 10 K, y nubes moleculares calientes (100-300 K) que generalmente están asociadas a la presencia de una protoestrella o estrella joven. Además de la componente en fase gas, existe una componente en fase sólida que consiste en pequeños granos de polvo, con tamaños menores de $1 \mu\text{m}$, que suponen alrededor del 1 % en masa de la materia interestelar y están presentes de manera ubicua en todo tipo de regiones interestelares. Por lo tanto, en el ISM la materia puede estar, prácticamente, en cualquiera de sus estados de agregación: plasma, gas atómico o molecular, y sólido, con la excepción del estado líquido, sobre el que por el momento no se tiene conocimiento de su existencia en el medio interestelar.

En nuestra galaxia, el gas molecular ocupa menos de un 1 % del volumen del ISM, aunque por otra parte se trata de la componente interestelar más densa, lo que hace que las nubes moleculares contengan una importante fracción de la masa interestelar, en torno al 20 % (Ferrière 2001). De modo general, la materia en el ISM tiende a encontrarse en estado molecular en regiones con temperaturas menores de ~ 2000 K, aunque este número es un tanto arbitrario ya que depende, entre otras cosas, de la densidad del medio. La temperatura es seguramente el factor más importante, pero además la presencia de moléculas necesita de medios densos, para que las reacciones químicas de formación molecular ocurran de forma rápida, y que estén poco expuestos a fenómenos energéticos, como campos intensos de radiación ultravioleta o rayos X, o choques violentos, capaces de disociar los enlaces moleculares. Debido a esto, las regiones más frías y densas del medio interestelar son precisamente nubes moleculares, una de las regiones más interesantes a estudiar ya que son los lugares donde se forman las estrellas.

Dado que el hidrógeno es el elemento más abundante en el Universo, el principal constituyente de las nubes moleculares es H_2 , seguido de He y CO con abundancias relativas a H_2 (en número de partículas) de ~ 0.2 y $\sim 10^{-4}$, respectivamente. La molécula más abundante, H_2 , es realmente difícil de observar. Dispone de transiciones electrónicas observables en el rango del ultravioleta lejano, aunque en nubes moleculares frías los niveles de energía superiores, situados a $> 10^5$ K sobre el nivel fundamental, están casi completamente despoblados. Aún es posible

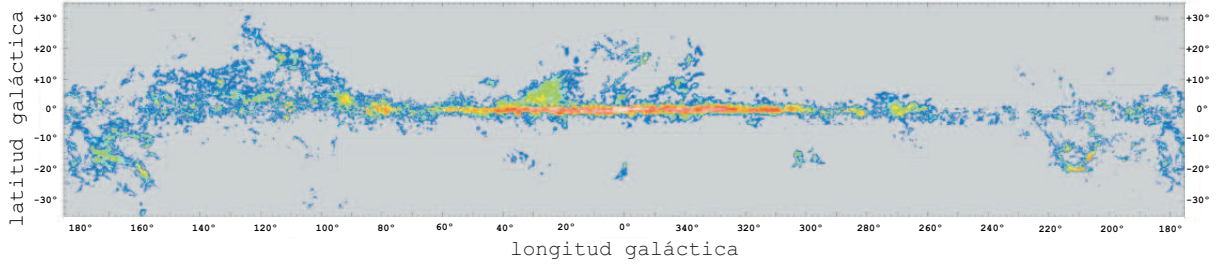


FIGURA 1.4: Mapa de la Vía Láctea en la emisión integrada en velocidad de la línea CO $J=1-0$ a λ 2.6 mm. Imagen obtenida de Dame et al. (2001).

observar estas transiciones en absorción si existe una fuente de continuo detrás de la nube, aunque este tipo de observaciones está limitada a regiones en el entorno del Sol ya que la radiación ultravioleta está sujeta a una fuerte extinción interestelar. Las observaciones en el ultravioleta cuentan con la complejidad añadida de tener que ser realizadas con telescopios en órbita ya que la atmósfera terrestre es muy opaca en el rango del ultravioleta. Las transiciones de rotación y vibración de H_2 no ocurren en la región radio del espectro sino en el rango del infrarrojo, debido a su pequeño momento de inercia, aunque desafortunadamente son extremadamente débiles ya que la molécula H_2 no tiene momento dipolar eléctrico y las transiciones son de tipo cuadrupolar, mucho más débiles que las de tipo dipolar. La mayor parte de información sobre las nubes moleculares la recibimos mediante observaciones astronómicas en el rango de las ondas de radio, en el que la atmósfera terrestre es en buena medida transparente, y donde caen buena parte de las transiciones de rotación de numerosas moléculas. Estas transiciones se observan fácilmente como líneas en emisión ya que los niveles de rotación, con energías de unas pocas decenas de grados K sobre el nivel fundamental, están suficientemente poblados en regiones frías y densas como son las nubes moleculares. A la hora de trazar el gas molecular la especie más utilizada es CO, generalmente observado a través de su transición de rotación fundamental $J=1-0$ a una longitud de onda de 2.6 mm. Observaciones extensivas de esta línea indican que el gas molecular se extiende, en la Vía Láctea, a lo largo del disco de la Galaxia con una mayor concentración de nubes en la región del centro galáctico (Dame et al. 2001; ver Fig. 1.4).

Por lo tanto, en el medio interestelar el gas molecular es importante en términos de masa y está presente en las regiones más densas del ISM. Es en estas regiones densas en donde la materia sufre algunos de los procesos de cambio más drásticos que gobiernan el ciclo de vida de la materia, i.e. la formación de estrellas a partir de materia interestelar y el posterior reciclaje del medio interestelar con materia procesada dentro de las estrellas. Las moléculas, debido a su compleja estructura de niveles de energía, juegan un rol muy importante en algunos de estos procesos evolutivos.

En un gas de átomos que se encuentra a una temperatura de 0 K todos los átomos están en el estado electrónico fundamental. Al aumentar la temperatura algunos átomos pasarán, mediante colisiones, a algún estado electrónico excitado, los cuales se encuentran generalmente a energías $\Delta E_{el}/k > 1000$ K sobre el estado fundamental. Por lo tanto, serán necesarias temperaturas del orden de $\Delta E_{el}/k$ para que una fracción apreciable de átomos se encuentren en estados electrónicos excitados. En un gas de moléculas, en cambio, existe una mayor variedad de niveles de energía por encima del estado fundamental. Así, existen niveles asociados a la rotación molecular que se encuentran a $\Delta E_{rot}/k \lesssim 100$ K sobre el estado fundamental, niveles asociados a distintos estados de vibración, con $\Delta E_{vib}/k$ igual a cientos o miles de grados K, y también estados electrónicos excitados. De esta manera, en una nube interestelar fría, los

estados excitados de rotación de las moléculas pueden poblarse de forma significativa mediante colisiones. El decaimiento radiativo desde esos estados excitados dará lugar a la emisión de fotones, una parte de los cuales conseguirá escapar de la nube produciendo así un enfriamiento de ésta. Por lo tanto, la disponibilidad de niveles excitados de poca energía hace que las moléculas puedan enfriar de manera mucho más eficiente que los átomos, cualidad ésta que resulta de vital importancia en cualquier proceso de colapso gravitacional. En general, el colapso gravitacional de una nube de gas se ve tanto más favorecido cuanto mayor sea la masa de la nube, toda vez que ésta supera un valor umbral dado por la masa de Jeans (M_J), que viene dada por:

$$M_J = \left(\frac{\pi k T}{\mu G} \right)^{3/2} \frac{1}{\rho^{1/2}} \quad (1.2)$$

donde k es la constante de Boltzmann, G es la constante gravitacional, μ es la masa de cada partícula de gas, T es la temperatura, y ρ es la densidad de la nube. Así, una nube de gas atraerá, por gravitación, masa de los alrededores hasta adquirir una masa mayor de M_J , momento en que comenzará a colapsar gravitacionalmente. El colapso producirá un aumento de la densidad, lo que favorece el colapso ya que disminuye el valor de M_J , pero también un aumento de la temperatura debido a la transformación de la energía gravitacional en energía térmica del gas, lo que frena el colapso al hacer aumentar el valor de M_J . Es necesario, por tanto, que la nube se enfríe para permitir que continúe el colapso. Por ejemplo, en el caso de la formación de una estrella de baja masa podemos considerar una nube de H_2 con una masa total es $1 M_\odot$ y una densidad de 10^6 partículas/cm³. Según la Ec. (1.2) obtenemos que el colapso gravitacional únicamente ocurrirá cuando la temperatura sea menor de ~ 12 K. Para mantener la temperatura de la nube en valores tan bajos resulta crucial el enfriamiento mediante la emisión molecular, fundamentalmente en líneas de rotación. El enfriamiento por emisión molecular domina, y por tanto permite, que ocurran muchas situaciones de colapso gravitacional, entre ellas la formación de estrellas pero también permitió en su momento la formación de estructuras a mayor escala como galaxias.

En las nubes moleculares las especies más abundantes son H_2 y CO, aunque a un nivel más bajo de abundancia existe una gran variedad de moléculas, algunas de ellas con una cierta complejidad química. En la actualidad se han identificado más de 150 moléculas diferentes en nubes interestelares y circunestelares (ver [Tabla 1.1](#)). La naturaleza de las moléculas detectadas refleja en parte la abundancia cósmica de los elementos químicos. Los elementos más abundantes, después del hidrógeno, son el helio (10^{-1} ; aunque este elemento es inerte y rara vez forma moléculas), el oxígeno (4.6×10^{-4}), el carbono (2.5×10^{-4}), y el nitrógeno (6×10^{-5}), seguidos de Si (3.2×10^{-5}), S (1.4×10^{-5}), y metales como Mg (3.4×10^{-5}) y Fe (2.8×10^{-5}); donde los números entre paréntesis corresponden a la abundancia cósmica de cada elemento, en realidad abundancia en la fotosfera del Sol ([Asplund et al. 2005](#)), expresada como número de átomos relativo a H. Así, no es de extrañar que una gran mayoría (72 %) de las moléculas detectadas puedan formarse usando tan sólo alguno de los cuatro elementos reactivos más abundantes: H, O, C, y N. El 28 % restante hace uso de elementos menos abundantes como son los pertenecientes al segundo período de la tabla periódica (Si, S, P), halógenos (F, Cl), o metales (Na, K, Al, Fe, Li). Al margen de la influencia obvia de las abundancias cósmicas de los elementos, quizá lo más llamativo es el claro predominio de moléculas de naturaleza orgánica, sobre todo entre las más complejas. Alrededor de un 77 % del total y todas aquellas con más de cinco átomos tienen al menos un átomo de carbono, mientras que el oxígeno, con una abundancia cósmica mayor que la del carbono, únicamente participa en el 30 % de las moléculas observadas. Por lo tanto,

TABLA 1.1: Moléculas detectadas en el medio interestelar y circunestelar (Enero 2009).

2 átomos		3 átomos		4 átomos	5 átomos	6 átomos	7 átomos	8 átomos
H ₂	PN	H ₃ ⁺	OCS	CH ₃	CH ₄	C ₂ H ₄	CH ₃ NH ₂	CH ₂ CHCHO
LiH ?	NS	CH ₂	SO ₂	NH ₃	CH ₂ NH	CH ₃ OH	CH ₃ C ₂ H	NH ₂ CH ₂ CN
CH	AlF	NH ₂	c-SiC ₂	H ₃ O ⁺	SiH ₄	CH ₃ CN	CH ₃ CHO	CH ₃ COOH
CH ⁺	PO	H ₂ O	SiCN	C ₂ H ₂	H ₂ COH ⁺	CH ₃ NC ?	c-C ₂ H ₄ O	CH ₂ OHCHO
NH	SO	C ₂ H	SiNC	H ₂ CN	c-C ₃ H ₂	CH ₂ CNH	CH ₂ CHOH	HCOOCH ₃
OH	SO ⁺	HCN	C ₂ P	HCNH ⁺	H ₂ C ₃	NH ₂ CHO	CH ₂ CHCN	CH ₃ C ₃ N
HF	NaCl	HNC	AlNC	H ₂ CO	CH ₂ CN	CH ₃ SH	C ₆ H	CH ₂ CCHCN
C ₂	SiS	HCO		PH ₃ ?	H ₂ C ₂ O	C ₄ H ₂	C ₆ H ⁻	C ₆ H ₂
CN	AlCl	HCO ⁺		C ₃ H	NH ₂ CN	H ₂ C ₄	HC ₅ N	H ₂ C ₆
CO	FeO ?	HOC ⁺		c-C ₃ H	HCOOH	HC ₄ N		C ₇ H
CO ⁺	KCl	N ₂ H ⁺		HC ₂ N	C ₄ H	HC ₃ NH ⁺	9 átomos	10 átomos
N ₂		HNO		HNCO	C ₄ H ⁻	HC ₂ CHO	CH ₂ CHCH ₃	CH ₃ COCH ₃
NO		H ₂ S		HCNO	HC ₃ N	c-H ₂ C ₃ O	CH ₃ OCH ₃	OHCH ₂ CH ₂ OH
CF ⁺		HCP		HCO ₂ ⁺	HC ₂ NC	C ₅ H	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CHO
SiH ?		CO ₂		H ₂ CS	HNC ₃	C ₅ N	CH ₃ CH ₂ CN	CH ₃ C ₅ N
O ₂		HCS ⁺		C ₃ N	CNCHO	C ₅ N ⁻	CH ₃ CONH ₂	11 átomos
SH		C ₂ O		C ₃ N ⁻	C ₅		CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C ₆ H
HCl		C ₃		C ₃ O	SiC ₄		C ₈ H	HC ₉ N
SiC		MgNC		HNCS			C ₈ H ⁻	12 átomos
SiN		MgCN		c-SiC ₃			HC ₇ N	C ₂ H ₅ OCH ₃ ?
CP		N ₂ O		C ₃ S				C ₆ H ₆
CS		NaCN						13 átomos
SiO		C ₂ S						HC ₁₁ N

La tabla incluye distintos isómeros (e.g. HCN y HNC) aunque no distintos isotopómeros (e.g. H₂O y HDO). Los cationes figuran en verde y los aniones en azul. La tabla ha sido construida a partir de la información recogida en *Cologne Database for Molecular Spectroscopy* (<http://www.astro.uni-koeln.de/site/vorhersagen/>) y *The Astrochymist* (<http://www.astrochymist.org/>).

en las nubes moleculares la química es principalmente una química basada en el carbono, como lo es la química de la vida en nuestro planeta. La razón de esto seguramente hay que buscarla en las excepcionales propiedades químicas del carbono, que lo hacen único frente al resto de elementos. La disponibilidad de cuatro electrones en la capa electrónica de valencia junto con la posibilidad de formar enlaces covalentes C-C fuertes lo hacen un elemento muy versátil capaz de formar una gran variedad de moléculas complejas con un esqueleto de átomos de carbono.

Algunas de las moléculas detectadas son especies estables bien conocidas en La Tierra, tales como H₂O, NH₃, CO, CO₂, o HCN. Otras en cambio son especies muy reactivas que difícilmente sobreviven en los laboratorios terrestres el tiempo suficiente como para poder ser caracterizadas. De hecho, algunas de las moléculas que se muestran en la Tabla 1.1 fueron observadas en el espacio antes de ser caracterizadas espectroscópicamente en el laboratorio. Este fue el caso de moléculas como HCO⁺ (Buhl & Snyder 1970; Buhl & Snyder 1975; Woods et al. 1975), HNC (Zuckerman et al. 1972; Blackman et al. 1976), radicales carbonados como C₃N, C₄H, y C₈H, este último el radical más pesado identificado en el espacio (Guélin & Thaddeus 1977; Guélin et al. 1978; Gottlieb et al. 1983; Cernicharo & Guélin 1996), y más recientemente C₅N⁻ (Cernicharo et al. 2008).

Otro dato curioso recogido en la Tabla 1.1 es que la mayoría de moléculas detectadas en el espacio son eléctricamente neutras, mientras que sólo unas pocas están cargadas, preferentemente con carga positiva en lugar de negativa. La escasez de iones moleculares observados se debe en parte a su elevada reactividad química, lo que hace que participen de manera muy activa en numerosas reacciones y se destruyan rápidamente. Por ejemplo, los cationes moleculares, a pesar de jugar un papel clave como intermedios de reacción en la síntesis molecular, se recombinan muy rápidamente con electrones libres (de hecho este tipo de reacciones figuran entre las más rápidas que se conocen), lo que limita en gran medida la abundancia de iones positivos en el gas molecular. De hecho, el grado de ionización es generalmente bajo en el interior de las nubes moleculares. La carga positiva está en forma de cationes moleculares como HCO^+ y N_2H^+ , además de algunos átomos ionizados. La carga negativa, por contra, parece estar principalmente contenida en granos de polvo y electrones libres (e.g. Flower et al. 2007). No obstante, el reciente descubrimiento de las primeras moléculas cargadas negativamente (C_4H^- , C_6H^- , C_8H^- , C_3N^- , y C_5N^-) en varias nubes interestelares y circunestelares indica que una fracción sustancial de la carga negativa está también contenida en algunos de estos aniones moleculares (McCarthy et al. 2006; Cernicharo et al. 2007; Brünken et al. 2007a; Remijan et al. 2007; Thaddeus et al. 2008; Cernicharo et al. 2008). En el Cap. 7 discutiremos en mayor profundidad acerca de la presencia de aniones moleculares en el medio interestelar y circunestelar.

Además de especies neutras (tanto moléculas estables como radicales) e iones moleculares de carga positiva o negativa, resulta interesante la posibilidad de que en el medio interestelar existan complejos moleculares unidos por fuerzas débiles como son los enlaces de van der Waals o los enlaces de hidrógeno. Varios autores se han interesado sobre esta posibilidad, bien desde un punto de vista teórico u observacional, y han sugerido la existencia de complejos como $\text{CO}\cdots\text{H}_2$, $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCO}^+\cdots\text{H}_2$, o $\text{H}_3^+\cdots\text{Ar}$ (Scherer et al. 1998; Klemperer 2006; Mousis et al. 2008). Los argumentos en favor de la existencia y/o detectabilidad de tales complejos son la fortaleza del enlace establecido entre las dos especies implicadas y/o la elevada abundancia de ambas en el medio interestelar. Además de estos requisitos, la formación y supervivencia de tales complejos parece más favorable en regiones muy densas (que favorezcan un mayor ritmo de colisiones) y frías (para evitar la destrucción del complejo). Aún queda por ver que tales complejos existan, y de ser así cuáles serían las implicaciones para la química y física de las nubes que los albergasen.

La mayor parte de las moléculas han sido descubiertas mediante observaciones de transiciones de rotación en el rango de microondas y ondas de radio, un método en el que la identificación de una molécula es muy fiable y en muchos casos prácticamente inequívoca. La razón de ello es que las transiciones de rotación ocurren a una frecuencia muy concreta, que es posible medir con mucha precisión, tanto en laboratorios de espectroscopía como con radiotelescopios ya que en ambos casos se utilizan detectores heterodinos de muy alta resolución espectral. En las pocas ocasiones en que la identificación es incierta, la causa suele estar relacionada con una observación poco sensible (e.g. la línea destaca sólo marginalmente dentro del nivel de ruido) o bien con un objeto astronómico cuyo espectro está en el límite de confusión (la densidad de líneas es tan elevada que prácticamente a cualquier frecuencia existe una línea susceptible de ser asignada a alguna molécula). Algunas de las moléculas de la Tabla 1.1, sin embargo, únicamente han podido ser observadas mediante transiciones vibracionales o electrónicas en el rango infrarrojo, visible, o ultravioleta del espectro (este es el caso de moléculas no polares como CH_4 , CO_2 , C_2H_2 , o N_2), en cuyo caso la identificación es generalmente menos fiable que mediante observaciones en el rango de ondas de radio. En el caso de las transiciones de vibración, por ejemplo, el hecho de que posean una estructura de rotación-vibración que

generalmente es difícil de resolver para los espectrómetros infrarrojos, hace que no aparezcan a una frecuencia discreta sino como bandas. No obstante, los espectrómetros infrarrojos están experimentando una considerable mejora en la resolución espectral, con un poder de resolución ($\lambda/\Delta\lambda$) que va desde $\sim 10^5$ en el infrarrojo cercano (e.g. con el espectrómetro *CRILES* del telescopio *VLT*; Kaeuffl et al. 2004) hasta $\sim 10^7$ en el infrarrojo lejano (e.g. con el detector heterodino *HIFI* a bordo del *Herschel Space Observatory*; de Graauw et al. 2008), lo que permite resolver la estructura de rotación-vibración, preferentemente, en el caso de moléculas no muy pesadas en que las componentes de rotación están suficientemente separadas.

La molécula más compleja, en el sentido de mayor número de átomos, descubierta hasta el momento es el cianopoliino HC_{11}N , aunque existen evidencias sobre la existencia de moléculas más complejas, con hasta 50 átomos o más. A mediados de los años 70 se descubrieron en la nebulosa planetaria NGC 7027 varias bandas sin identificar en la región espectral del infrarrojo medio (Gillet et al. 1973; Merrill et al. 1975; Willner et al. 1979). Estas bandas infrarrojas sin identificar (Unidentified Infrared Bands; UIBs) se han observado desde entonces en numerosas regiones HII, nebulosas planetarias y nebulosas de reflexión en donde existe un intenso campo de radiación ultravioleta (e.g. Allamandola et al. 1989). Las UIBs se encuentran a longitudes de onda de 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.2, 12.7, y 16.4 μm , coincidentes con frecuencias de vibración de grupo típicas de compuestos aromáticos, como por ejemplo la tensión del enlace $\text{C}_{ar}\text{-H}$ (3.25-3.30 μm), o del enlace $\text{C}_{ar}\text{-C}_{ar}$ (6.15-6.35 μm), donde C_{ar} es un carbono aromático. Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; PAHs) contienen varios anillos aromáticos en su estructura y además, a partir de un cierto tamaño (~ 20 átomos de C), son resistentes frente a la disociación por fotones ultravioleta, los cuales dejan a la molécula en un estado excitado desde el cual decae mediante fluorescencia emitiendo fotones infrarrojos a las frecuencias asociadas a sus modos de vibración. Hoy en día, la hipótesis más ampliamente aceptada es que los responsables de las UIBs son PAHs de ~ 50 átomos de C con abundancias de $\sim 10^{-7}$ respecto a H (Tielens 2008). No obstante, la identificación inequívoca de una molécula PAH específica queda aún como tarea pendiente para el futuro. La observación de otro tipo de líneas, las llamadas bandas difusas interestelares (*Diffuse Interstellar Bands*; DIBs), apunta también a la existencia de moléculas con un elevado número de átomos en el medio interestelar. Las DIBs son líneas en absorción observadas en el espectro visible de estrellas en cuya dirección existe una densidad de gas proyectada en la línea de visión¹ significativa (Herbig 1995). Las especies responsables de las DIBs están, por tanto, presentes en el medio interestelar difuso. Desde su descubrimiento, en los años 20 y 30 (Heger 1922; Merrill 1934), se conocen cerca de 300 DIBs distintas. A diferencia de las UIBs, que son bandas anchas correspondientes a transiciones de vibración de grupo y por tanto pueden ser debidas a cualquier molécula con un determinado grupo funcional, las DIBs son relativamente estrechas y corresponden a transiciones electrónicas, generalmente específicas de una especie concreta. Aunque de momento ninguna de las DIBs conocidas ha conseguido ser identificada de manera inequívoca, existen argumentos que indican que las especies responsables de las DIBs deben ser moléculas compuestas por elementos abundantes (H, C, O, N), con un tamaño elevado de modo que sean estables frente a la fotodisociación, y de naturaleza seguramente orgánica (e.g. ver Snow & McCall 2006; Sarre 2006).

Por lo tanto, el gas molecular supone una fracción importante de la masa interestelar y

¹De aquí en adelante denominaremos a la densidad de partículas proyectada en la línea de mirada como **columna de densidad** (N), i.e. $N = \int n ds$, donde n es la densidad de partículas en la nube y s es el espesor de la nube en la dirección de la línea de mirada.

tiene una compleja composición química. Además, se concentra en las regiones más densas del ISM en las que participa de manera muy activa en varios procesos evolutivos relacionados con el ciclo de vida de la materia, como por ejemplo la formación estelar. El importante contenido molecular en estas regiones permite trazar dichos procesos mediante la observación de moléculas. En los casos de nubes de gas y polvo muy densas y frías, éstas son generalmente opacas a la radiación ultravioleta mientras la emisión infrarroja es prácticamente nula, la observación molecular en el rango de las ondas de radio se convierte en la única manera de poder acceder a los procesos físicos y químicos que tienen lugar en su interior.

Hasta ahora hemos hablado de modo genérico de nubes moleculares como regiones frías y densas presentes en el medio interestelar. Sin embargo, incluso dentro del concepto genérico de nube molecular, existen multitud de regiones con condiciones físicas de lo más variadas y asociadas a procesos evolutivos que van desde la formación estelar hasta las últimas etapas en la vida de las estrellas. Ahora echaremos un vistazo a todas estas regiones en que las moléculas juegan o han jugado un papel importante.

1.2.1 El universo primitivo y las primeras estrellas

La teoría más aceptada hoy en día sobre el Universo nos dice que todo comenzó con una gran explosión o *Big Bang* tras la cual quedó un medio en expansión lleno de radiación y partículas. Desde entonces hasta hoy han transcurrido 13,700 millones de años y el Universo continúa en expansión de manera tal que las galaxias se alejan entre sí a una velocidad directamente proporcional a la distancia que las separa, con una constante de proporcionalidad dada por la constante de Hubble ($H_0 = 70.1 \text{ km s}^{-1} \text{ Mpc}^{-1}$). La luz, por otra parte, conecta unas galaxias con otras a una velocidad elevada pero finita ($c = 299,792.458 \text{ km s}^{-1}$). La relación entre estas dos constantes fundamentales hace posible que podamos recoger radiación electromagnética de objetos muy lejanos y que la radiación aquí recogida fuera emitida por el objeto en un momento pasado del Universo. Por lo tanto, nos es permitido acceder mediante observaciones a épocas pasadas, aprendiendo así sobre la evolución del Universo. En escalas cosmológicas el tiempo se mide mediante el desplazamiento hacia el rojo o *redshift* z :

$$z + 1 = \frac{\lambda_{\text{observada}}}{\lambda_{\text{emitada}}} \quad (1.3)$$

el cual, para un Universo dominado por la materia, se relaciona con el tiempo t (en años) según la ecuación (Dalgarno 2006a):

$$t = \frac{13.7 \times 10^9}{(z + 1)^{3/2}} \quad (1.4)$$

Los comienzos de la química en el Universo ocurren tras la época de la Recombinación, unos 400,000 años después del *Big Bang* ($z \sim 1000$). Entonces el plasma de protones, partículas α , y electrones en que consistía el Universo pasa a un estado neutro, la radiación se desacopla de la materia y el Universo se vuelve transparente a la radiación. El Universo continúa expandiéndose y enfriándose, y en torno a $z \sim 100$ una fracción apreciable del hidrógeno pasa a estar en forma molecular, principalmente mediante la siguiente secuencia de reacciones químicas, que involucra al ion H^- como especie intermedia:



La formación de H_2 tuvo una gran importancia al aportar un mecanismo de enfriamiento y favorecer procesos de colapso gravitacional. Así, a partir de $z \sim 20\text{-}30$ tuvo lugar la formación

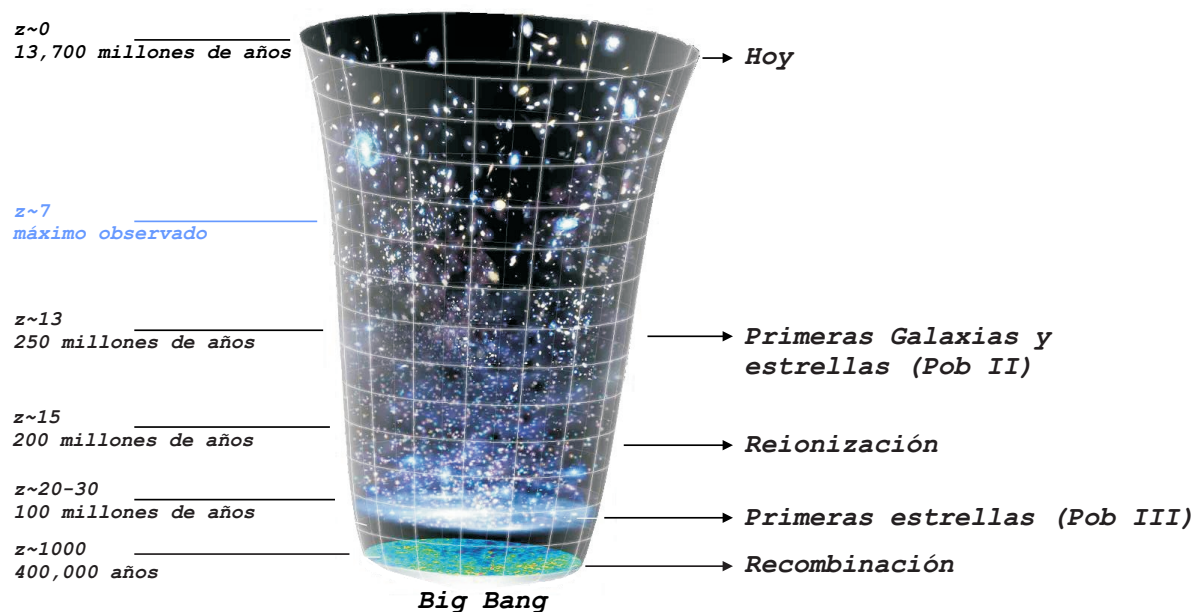


FIGURA 1.5: Esquema de la evolución del Universo en la que se destacan algunos de los momentos más importantes. La imagen es cortesía de NASA/WMAP Science Team (<http://map.gsfc.nasa.gov/media/060915/index.html>).

de las primeras estructuras en forma de pequeños halos de $\sim 10^6 M_{\odot}$, y dentro de éstos, se formaron las primeras estrellas, conocidas como población III, a partir de un gas formado únicamente por H y He, i.e. con una metalicidad nula (Bromm & Larson 2004). El enfriamiento por emisión desde niveles de rotación excitados de H_2 no es tan eficiente como el proporcionado por moléculas como CO o H_2O . Un enfriamiento poco eficiente implica valores elevados de la masa de Jeans, con lo que estas primeras estrellas habrían sido muy masivas ($M_* \gtrsim 100 M_{\odot}$). Durante su corta vida sintetizan en el interior elementos pesados que al final acabarán vertiendo al exterior mediante violentas explosiones en forma de supernova. La formación de las primeras moléculas más complejas que H_2 , tales como CO, SiO, O_2 , es posible entonces en el remanente de gas que queda tras la explosión de estas supernovas de población III (Cherchneff & Lilly 2008). Por otra parte, la radiación ultravioleta emitida por la población III de estrellas habría sido capaz de ionizar nuevamente el Universo, lo cual ocurrió a $z \sim 15-16$ (Cen 2003). La expansión y enfriamiento posterior produce nuevamente una segunda recombinación a $z \sim 13$, momento en que el Universo habría comenzado a parecerse a lo que es hoy en día. Consistiría en grandes agrupaciones de materia en forma de grandes halos, germen de las primeras galaxias, que contienen gas enriquecido en elementos pesados, aunque con una metalicidad moderada ($\sim 1/1000$ de la metalicidad solar). A partir de este gas se va a formar una nueva generación de estrellas de menor masa (población II). La evolución posterior del Universo aún dio lugar a una nueva generación de estrellas (población I) entre las que se encuentra el Sol y la mayor parte de las estrellas de nuestra galaxia y el Universo local.

La mayor parte de lo que conocemos sobre la historia del Universo desde el *Big Bang* hasta la formación de la población II de estrellas ($z \sim 13$) se basa en cálculos teóricos realizados en el marco de la Cosmología. La Cosmología moderna, no obstante, se sustenta en varios pilares básicos que cuentan con un fuerte soporte empírico: 1.- la teoría de la relatividad general de Albert Einstein; 2.- el descubrimiento empírico de la expansión del Universo por Edwin Hubble (Hubble 1929) y las más recientes observaciones de supernovas de tipo Ia a $z \lesssim 1$ que indican una expansión acelerada (Perlmutter et al. 1999); 3.- el descubrimiento del fondo cósmico de microondas (Penzias & Wilson 1965) y las precisas mediciones de su anisotropía con

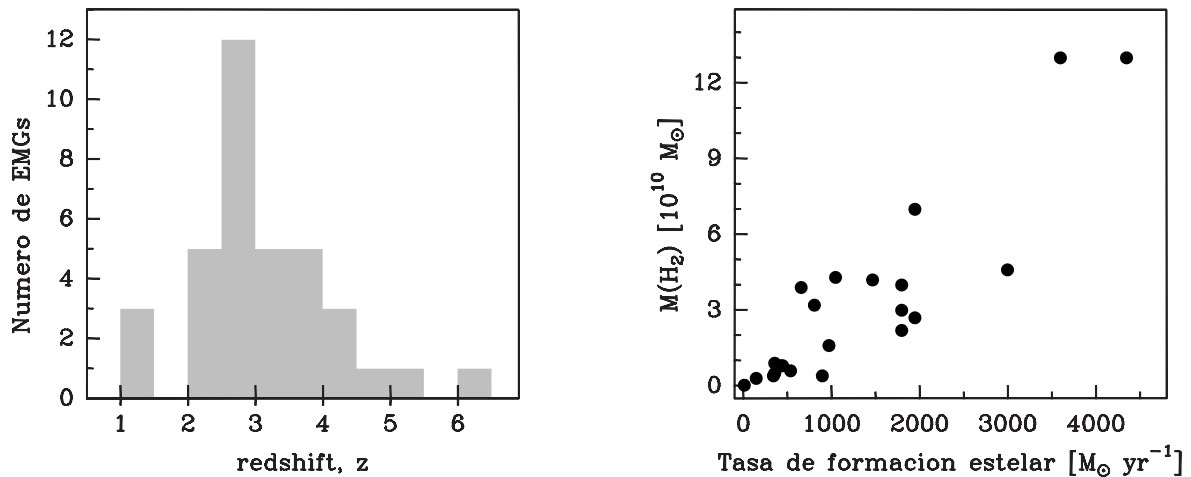


FIGURA 1.6: Izquierda.- Distribución en *redshift* de las 36 EMGs detectadas, según Solomon & Vanden Bout (2005). Derecha.- Representación de la masa de gas molecular $M(\text{H}_2)$, donde $M(\text{H}_2)$ incluye la masa de He, frente a la tasa de formación estelar. Obtenido a partir de los datos de la Tabla 1 de Solomon & Vanden Bout (2005), excepto para APM 08279 en que el valor de $M(\text{H}_2)$, $1.3 \times 10^{11} M_\odot$, fue tomado de Riechers et al. (2008).

el satélite WMAP (Komatsu et al. 2009); 4.- la determinación observacional de las abundancias primordiales de helio y deuterio (e.g. Jakobsen et al. 1994; Songaila et al. 1994).

Aparte de las evidencias que proporciona la Cosmología, la elevada sensibilidad alcanzada por los telescopios actuales, desde el rango del visible hasta las ondas de radio, ha permitido acceder a regiones muy profundas del cielo y observar varios objetos tal y como eran en épocas remotas de la vida del Universo. En este sentido, se ha sugerido acerca de la posibilidad de detectar las primeras estrellas de población III mediante la observación de la línea de 21 cm de H (Chen & Miralda-Escudé 2008), aunque por el momento el objeto más antiguo observado es una galaxia situada a $z = 10.0$ (Pelló et al. 2004), lo que corresponde a una época en que el Universo tenía 370 millones de años, un 3 % de la edad actual. Entonces se estaban formando las primeras galaxias, y en su interior tenía lugar la formación de estrellas de población II a partir de un gas de baja metalicidad. No obstante, la detección de la galaxia a $z = 10$ ha sido refutada recientemente (Smith et al. 2006a) de modo que, aún por confirmar, debe ser considerada cuanto menos incierta. Los objetos más antiguos confirmados son galaxias situadas en un rango $z = 6-7$ (Iye et al. 2006 y referencias en el artículo), generalmente observados mediante la línea de H Lyman- α , a partir de la cual es posible estimar la tasa de formación estelar. Estas observaciones demuestran que en épocas tan tempranas como $z \sim 7$ (~ 600 millones de años después del *Big Bang*) ya estaba en marcha la formación de galaxias, y dentro de éstas, la formación de estrellas tenía lugar a un ritmo relativamente elevado. Aún más sorprendente es la detección de gas molecular, trazado a través de CO, en una galaxia situada a un *redshift* tan elevado como $z = 6.42$ (Walter et al. 2003). En este caso, la presencia de una masa molecular tan elevada como $2 \times 10^{10} M_\odot$ junto con la detección de polvo caliente y algunas líneas metálicas, como CIV y NV, indica un considerable enriquecimiento en elementos pesados y por tanto una formación de estrellas sustancial en la época previa a $z = 6.42$.

El estudio de moléculas en objetos situados a *redshifts* elevados ha experimentado un gran avance en los últimos años gracias a la mejora en la sensibilidad de los radiotelescopios actuales (ver una revisión sobre el tema en Solomon & Vanden Bout 2005). Por el momento se conocen cerca de 40 galaxias situadas a $z > 1$ con contenido molecular (*Early Molecular Galaxies*; EMGs). Debido a la enorme distancia que nos separa de ellas, en muchas de las fuentes la observación se beneficia de la amplificación producida por el efecto de lente gravitacional causado

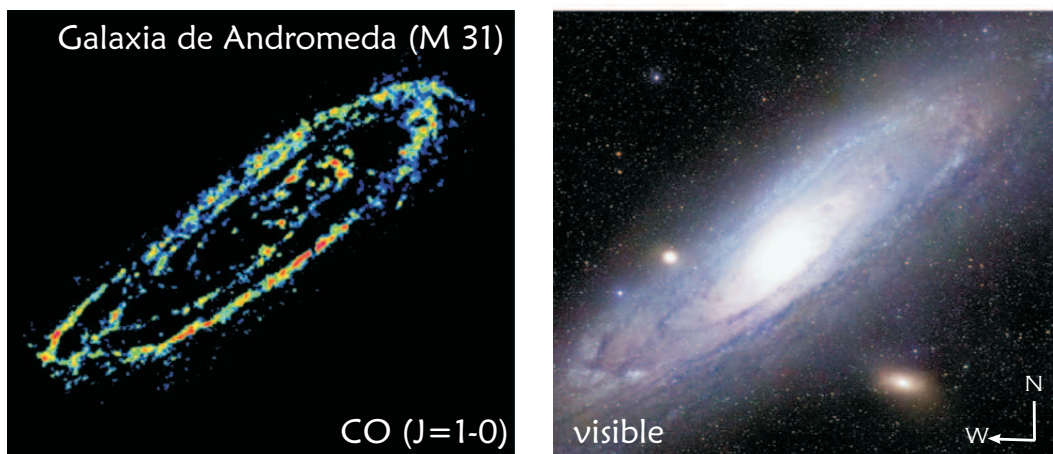


FIGURA 1.7: Galaxia de Andromeda (M 31). Izquierda.- Mapa de la emisión integrada en velocidad de la línea $^{12}\text{CO } J=1-0$ (Nieten et al. 2006) Derecha.- Fotografía obtenida en el visible (Tautenburg Observatory). Las imágenes, cortesía del Max Planck Institute für Radioastronomie, han sido obtenidas de la nota de prensa *Cold gas in the Andromeda galaxy* (<http://www.mpifr-bonn.mpg.de/public/pr/pr-m31-en.html>).

por cúmulos muy masivos situados en la dirección de la fuente, y únicamente es posible detectar las moléculas más abundantes (en la mayoría de objetos sólo el monóxido de carbono, CO, ha sido observado). La presencia de gas molecular en épocas tan tempranas de la vida del Universo está íntimamente ligada a la formación estelar, ya que las estrellas se forman a partir de gas molecular. Por lo tanto, es de esperar que la cantidad de gas molecular de una galaxia esté correlacionada con la tasa de formación estelar de la misma, lo cual se verifica empíricamente en el caso de las EMGs (ver Fig. 1.6). A pesar de la dificultad de observar especies distintas a CO, en alguna de las fuentes se han observado otras moléculas abundantes como HCN, HCO^+ , e incluso HNC (e.g. Guélin et al. 2007 y referencias en el artículo), lo que permite aportar información complementaria sobre las condiciones físicas del gas molecular. El estudio de gas molecular a alto *redshift* experimentará seguramente un enorme avance con la llegada del interferómetro milimétrico que está siendo construido en Atacama (*Atacama Large Millimeter Array; ALMA*), gracias al cual el número de EMGs y la variedad de moléculas observadas se verá incrementado notablemente.

1.2.2 Galaxias

La presencia de gas molecular en importantes cantidades y con una cierta complejidad química no es algo exclusivo de la Vía Láctea, sino que es común a otras galaxias. En las más cercanas es posible estudiar cómo se distribuye el gas molecular a lo largo de las distintas regiones. Por ejemplo, en el caso de la galaxia de Andromeda (M 31), la más cercana a nosotros, observaciones de la línea de CO $J=1-0$ permiten apreciar cómo el gas molecular se encuentra localizado a lo largo de los brazos espirales de la galaxia (ver Fig. 1.7). La distribución de CO en el caso de M 31 tiene un cierto parecido al caso de nuestra galaxia (ver Fig. 1.4), con la mayor parte de nubes moleculares concentradas a lo largo del disco galáctico, aunque en Andromeda la presencia de gas molecular en el centro galáctico es menos acusada que en la Vía Láctea. La fracción de gas neutro en estado molecular, $M(\text{H}_2)/M(\text{HI})$, es algo menor en la galaxia de Andromeda ($\sim 7\%$; Nieten et al. 2006) que en la Vía Láctea ($\sim 25\%$; Ferrière 2001), aunque aún supone una cantidad importante del gas interestelar.

La mayoría de galaxias, sin embargo, están tan alejadas de nosotros que subtienden un

pequeño ángulo sólido y no es posible resolver su estructura como en el caso de Andromeda. En esos casos, la observación corresponde al gas molecular de la galaxia en su conjunto, i.e. a un promedio de los distintos tipos de nubes moleculares presentes en la galaxia, e.g. nubes difusas, nubes oscuras, regiones de formación estelar, envolturas circunestelares, etc. (ver más adelante en este capítulo). En la Vía Láctea, el grueso de la emisión molecular proviene de complejos de nubes moleculares gigantes en los que tiene lugar la mayor parte de la actividad de formación estelar de la galaxia, e.g. los complejos en la región de Orion y Sagittarius. En la mayoría de galaxias también ocurre que la mayor parte del gas molecular está presente en regiones de formación estelar, las cuales, por tanto, dominan la emisión molecular de la galaxia.

Por otra parte existe una estrecha relación entre la cantidad de gas molecular $M(\text{H}_2)$ y la tasa de formación estelar (la formación de estrellas ocurre necesariamente a partir de material molecular). La correlación entre estas dos magnitudes se verifica tanto en las galaxias del Universo local (Sanders et al. 1991; Gao & Solomon 2004) como en galaxias situadas a un alto *redshift* (ver Fig. 1.6). Por tanto, la determinación de la masa molecular en galaxias permite estimar la tasa de formación estelar, magnitud que tradicionalmente se determina a través de la luminosidad en el rango ultravioleta (o infrarrojo en galaxias con un importante contenido en polvo y grado de extinción) o mediante el flujo en líneas como $\text{H}\alpha$ (e.g. Kennicutt 1998). La masa molecular $M(\text{H}_2)$ se determina a partir de la luminosidad de una determinada línea molecular, e.g. $\text{CO } J=1-0$, $\text{HCN } J=1-0$, $\text{HCO}^+ J=1-0$, mediante la aplicación de un factor de conversión. Así, en el caso de $\text{CO } J=1-0$ tenemos:

$$M(\text{H}_2) = \alpha^{\text{CO}} L_{\text{CO}} \quad (1.6)$$

La estimación de $M(\text{H}_2)$ viene afectada por la incertidumbre en el factor α^{CO} , que varía entre diferentes tipos de galaxias (e.g. Solomon & Vanden Bout 2005; Omont 2007). Así mismo, cada línea traza gas molecular con distintas condiciones físicas, por ejemplo $\text{CO } J=1-0$ traza gas molecular con densidades $> 10^3 \text{ cm}^{-3}$ mientras $\text{HCN } J=1-0$ y $\text{HCO}^+ J=1-0$ trazan gas con densidades a partir de $\sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Existe una cierta controversia acerca de cual es la transición más conveniente para trazar el gas molecular directamente relacionado con la formación estelar, i.e. cuál es la transición molecular que mejor estima la tasa de formación estelar (e.g. Gao & Solomon 2004; Graciá-Carpio et al. 2006).

Por tanto, la mayor parte del gas molecular en galaxias está relacionado con las regiones de formación estelar. No obstante, la composición química, i.e. el tipo de moléculas presentes, varía notablemente entre distintas galaxias dependiendo del proceso a gran escala que domine. Existen al menos dos tipos de procesos a gran escala que afectan de manera importante al gas molecular: (i) la existencia de un brote de formación estelar o *starburst*, i.e. la galaxia atraviesa por un momento en que la tasa de formación estelar es significativamente superior a la de las galaxias normales (Kennicutt 1998), y (ii) la presencia de un núcleo activo en la galaxia (*Active Galactic Nucleus*; AGN), i.e. un agujero negro supermasivo. En el caso de galaxias con brote de formación estelar, aún es posible diferenciar entre galaxias que sufren o han sufrido de manera muy reciente episodios con una intensa formación estelar, i.e brotes jóvenes, y aquellas que acaban de atravesar por una época de formación estelar intensa, i.e. brotes evolucionados. El prototipo de galaxia *starburst* joven es NGC 253, cuyo gas molecular muestra una composición química asociada a regiones con choques (e.g. SiO , CH_3OH ; Martin et al. 2006), las cuales son comunes durante las primeras etapas en la formación de estrellas (ver Sec. 1.2.5). En galaxias *starburst* más evolucionadas, como M 82, el gas molecular se ve afectado por la radiación ultravioleta que emiten las estrellas calientes recién formadas, con lo que la composición química es la típica de una región de fotodisociación (ver Sec. 1.2.5), con especies

como CN, CO⁺, HOC⁺ (Fuente et al. 2008). En el caso de galaxias con un AGN, existe una emisión importante de rayos X, los cuales afectan a la composición química del gas molecular, como en el caso de la galaxia NGC 1068 (Usero et al. 2004). En general, la mayor parte de galaxias muestran características típicas tanto de *starburst* como de AGN, como ocurre en las llamadas galaxias luminosas y ultraluminosas en el infrarrojo (Genzel et al. 1998).

1.2.3 Nubes difusas

El estudio de moléculas en nubes difusas es tan antiguo como la astrofísica molecular. Las primeras moléculas interestelares, CH, CN, y CH⁺, fueron descubiertas precisamente en nubes difusas hace ahora 70 años (Swings & Rosenfeld 1937; McKellar 1940; Adams 1941; Douglas & Herzberg 1941). Paradójicamente, en las nubes difusas el contenido molecular es especialmente pobre, tanto en términos de fracción en masa como en términos de complejidad química, en comparación con otros tipos de nubes moleculares. La principal causa de esto es que las nubes difusas son tenues y permeables a la radiación ultravioleta interestelar, de modo que las moléculas son fácilmente fotodisociadas.

Típicamente, las nubes difusas tienen temperaturas entre 15 y 100 K y densidades del orden de cientos de partículas por centímetro cúbico (Snow & McCall 2006). Debido a las bajas densidades y temperaturas, la excitación por colisiones es poco eficiente y las moléculas se encuentran mayoritariamente en su estado de energía fundamental. Así, la observación de moléculas en nubes difusas se realiza principalmente mediante transiciones en absorción, por lo que está limitada a aquellas líneas de mirada en que existe una fuente de fondo que emite intensamente en el rango ultravioleta, infrarrojo, o radio, dependiendo de si la transición observada es electrónica, vibracional o rotacional, respectivamente. La mayor parte de nubes difusas observadas tienen, en la línea de visión, una columna de densidad de átomos de hidrógeno (N_{H}) en torno a $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ con lo que la extinción visual es como mucho de unas pocas magnitudes, según la relación $A_V = N_{\text{H}}/1.87 \times 10^{21}$ encontrada por Bohlin et al. (1978), donde N_{H} está expresado en cm^{-2} y A_V en magnitudes. Con valores de extinción visual A_V en torno a 1 magnitud, la nube es parcialmente transparente a la radiación ultravioleta del medio interestelar ambiente, y la fotodisociación es un importante mecanismo de destrucción de moléculas. Además, las bajas densidades hacen que la formación de moléculas mediante reacciones en fase gas ocurra de forma lenta. Como resultado de la rápida destrucción y lenta formación de moléculas, únicamente se forman unas pocas especies poco complejas y con abundancias moderadamente bajas.

En las llamadas nubes moleculares difusas, la fracción de hidrógeno en forma molecular varía entre < 0.1 (en el límite de nubes atómicas difusas) y ~ 1 (en el límite de nubes translúcidas y nubes oscuras) de acuerdo a la clasificación propuesta por Snow & McCall (2006). La abundancia de CO relativa a H₂ es 10^{-7} - 10^{-5} (Liszt 2007; Sheffer et al. 2008), sustancialmente menor que el límite superior ($\sim 10^{-4}$), alcanzado cuando la mayor parte del carbono está en forma de CO. De hecho, la mayor parte del carbono está como C⁺, lo que implica fracciones de ionización en torno a $\sim 10^{-4}$. Por tanto, paradójicamente en las nubes moleculares difusas la mayor parte de elementos está en forma de átomos o iones en lugar de en estado molecular. La denominación de nube molecular difusa proviene de la existencia de una cantidad no despreciable de material molecular.

La complejidad química en nubes difusas es más bien baja. La lista de moléculas observadas se limita a poco más de 20 especies distintas (ver Fig. 1.8). En los años 70 comenzaron a desarrollarse modelos químicos con el objetivo de explicar la abundancia del creciente número

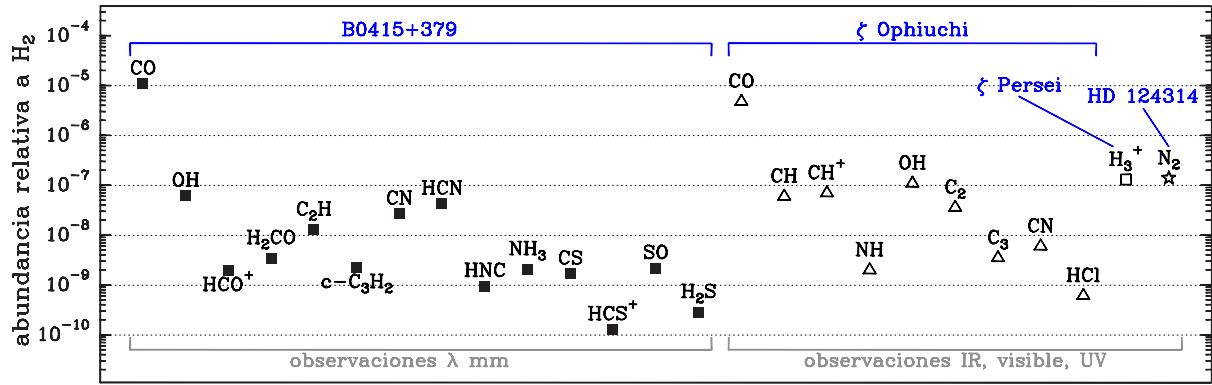


FIGURA 1.8: Moléculas y abundancias en nubes difusas. Las moléculas observadas mediante líneas de absorción a longitudes de onda milimétricas corresponden a la línea de mirada en la dirección del cuásar B0415+379, en donde existe una de las nubes con una mayor complejidad química (Liszt et al. 2008). La columna de densidad de H_2 , necesaria para calcular las abundancias relativas, se asume como $N(HCO^+)/N(H_2) = 2 \times 10^{-9}$ (Liszt 2007). Otro de los prototipos de nube molecular difusa es la situada en la dirección de ζ Ophiuchi, en donde las moléculas se observan mediante líneas en el rango ultravioleta, visible, o infrarrojo (van Dishoeck & Black 1986). El inventario de moléculas detectadas en nubes difusas se completa con H_3^+ (observada en la línea de mirada a ζ Persei) y N_2 (detectada en la dirección de HD 124314), ver e.g. Snow & McCall (2006).

de moléculas que se observaban, principalmente en el rango ultravioleta, en nubes difusas (Glassgold et al. 1974; Black & Dalgarno 1977). Los modelos químicos aplicados a nubes difusas son quizá uno de los más sofisticados en cuanto a la variedad de fenómenos físicos que incluyen, e.g. balance de presión, de energía, y de carga eléctrica, transporte de la radiación ultravioleta, procesos de turbulencia, además de una química molecular con unas pocas moléculas y reacciones químicas (e.g. van Dishoeck & Black 1986; Le Petit et al. 2006). Una de las dificultades que surgen al aplicar estos modelos a una nube difusa concreta, es que en general las observaciones se realizan en una línea de visión dada en la cual pueden coincidir varias nubes con condiciones físicas y químicas diferentes. Los modelos explican satisfactoriamente las propiedades físicas de las nubes así como las abundancias observadas para algunas de las moléculas, aunque fallan notablemente en el caso de otras. Por ejemplo, la elevada abundancia de CH^+ observada en varias nubes es difícil de explicar ya que la principal reacción de formación de CH^+ :



posee una endotermicidad de 4,650 K y no ocurre de manera eficaz a temperaturas de 100 K (van Dishoeck & Black 1986). Los modelos tampoco explican de forma satisfactoria la formación de moléculas con una cierta complejidad química, como C_2H o C_3H_2 . La síntesis de moléculas complejas resulta difícil bajo condiciones tan hostiles como las que existen en las nubes difusas, con densidades bajas y un importante campo de radiación ultravioleta (ver e.g. Liszt et al. 2008).

1.2.4 Nubes oscuras

Las nubes oscuras deben su nombre al hecho de que en el rango del visible aparecen como manchas negras en el cielo. Su descubrimiento data de finales del siglo XVIII, cuando William Herschel observó con su telescopio la existencia de pequeñas regiones sin estrellas en la constelación de Ophiuchus, que interpretó como agujeros en el cielo o vacíos en la distribución de estrellas (Herschel 1785). Más de un siglo después, Edward E. Barnard se dedicó a la observación exhaustiva y catalogación de hasta 182 nubes oscuras (Barnard 1919), trabajo que le llevó a

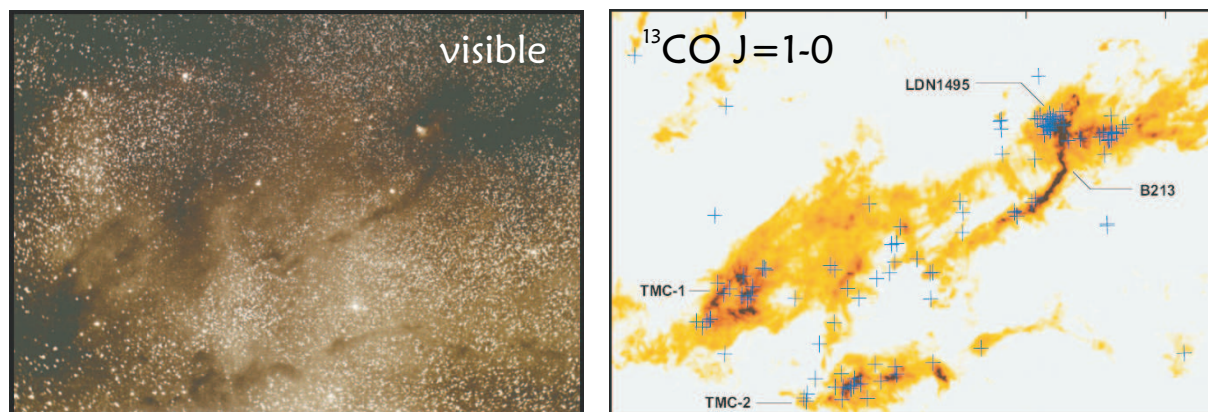


FIGURA 1.9: Nubes oscuras en la región de Taurus. Izquierda.- Fotografía (en el visible) obtenida por E. E. Barnard (Barnard 1919). Derecha.- Mapa de la emisión integrada en velocidad de la línea $^{13}\text{CO } J=1-0$ (Narayanan et al. 2008). Imágenes obtenidas de Bergin & Tafalla (2007).

concluir que estas regiones oscuras consistían en nebulosas de materia opaca a la luz visible que se encontraban entre nosotros y las estrellas.

Hoy en día sabemos que estos vacíos en el cielo consisten en nubes muy frías y densas ($< 10 \text{ K}$; $> 10^3 \text{ cm}^{-3}$) de gas molecular y polvo, que se encuentran en proceso de colapso gravitacional hacia la formación de estrellas. La elevada densidad y la presencia de polvo hace que efectivamente sean opacas a la luz visible, por lo que nos ocultan las estrellas situadas detrás de ellas. El estudio de las nubes oscuras es una de las áreas "estrella" de la astrofísica molecular, ya que son extremadamente opacas en el visible, y debido a sus bajas temperaturas apenas emiten en el infrarrojo. La mejor, y prácticamente única, manera de estudiar la física y química en el interior de estas nubes es mediante la observación de moléculas en el rango de las ondas de radio. En la Fig. 1.9 se aprecia cómo en las nubes oscuras, que aparecen como manchas negras en el visible, se concentra la mayor cantidad de gas molecular.

Las nubes oscuras muestran a gran escala ($> 1 \text{ pc}$) una estructura de lo más variada, desde glóbulos más o menos esféricos hasta filamentos alargados. Sin embargo, a menor escala ($< 1 \text{ pc}$) aparecen generalmente como núcleos densos en el corazón de los cuales tiene lugar el proceso de formación de estrellas de baja masa. Los núcleos se encuentran en un proceso de colapso gravitacional por lo que la densidad aumenta hacia el centro de la nube en donde se alcanzan valores de $\sim 10^5\text{-}10^6 \text{ cm}^{-3}$. La temperatura se mantiene muy baja ($\sim 10 \text{ K}$) en toda la nube, para lo cual es necesario retirar la energía liberada durante el proceso de colapso mediante un eficiente mecanismo de enfriamiento, el cual se consigue con la emisión de líneas de rotación de moléculas como CO. La observación de estas líneas que escapan de la nube nos permite conocer las condiciones de densidad, temperatura, así como la dinámica de la nube. En general, las líneas observadas son muy estrechas ($\lesssim 1 \text{ km s}^{-1}$ de anchura en velocidad radial), lo que indica que la mayor parte del gas está quiescente. La anchura de las líneas moleculares se interpreta normalmente como debida a movimientos de turbulencia los cuales, a pesar de tener velocidades pequeñas, son de manera frecuente de naturaleza supersónica (la velocidad del sonido en nubes a 10 K es tan sólo $\sim 0.2 \text{ km s}^{-1}$). El proceso de colapso eventualmente da lugar a la formación de una protoestrella en el centro del núcleo denso, la cual aún permanece oculta en el visible al encontrarse alojada en el seno de la nube de gas y polvo. No obstante, en estas nubes más evolucionadas que albergan alguna protoestrella, es posible inferir la presencia de ésta a longitudes de onda infrarrojas.

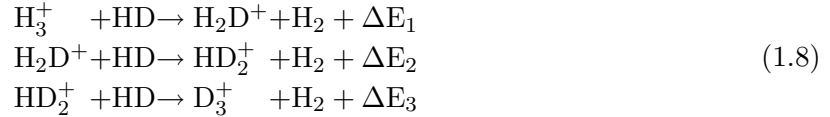
Las nubes oscuras son, por tanto, regiones opacas a (y por lo tanto protegidas de) la

radiación visible y ultravioleta. Esto hace que en su interior pueda desarrollarse una química particularmente rica con la formación de una gran variedad de moléculas. La síntesis molecular se inicia con la formación de hidrógeno molecular en la superficie de los granos de polvo y la ionización de H_2 y He provocada por el efecto de los rayos cósmicos que son capaces de penetrar en el interior de la nube. A partir de H_2^+ la formación de H_3^+ es inmediata, a través de la reacción (1.1). La molécula H_3^+ reacciona mediante transferencia protónica con la inmensa mayoría de átomos y moléculas, a partir de lo cual tiene lugar una cadena de reacciones en fase gas que desemboca en la formación de moléculas poliatómicas de cierta complejidad química. Estas reacciones, que en última instancia, son responsables de la síntesis molecular son generalmente reacciones en fase gas entre un ion y una especie neutra, o bien entre dos especies neutras en que al menos una de ellas es un radical (ver una discusión más detallada en el Cap. 3). Aunque la densidad de las nubes oscuras es grande en comparación con los valores promedio del medio interestelar, resulta moderadamente baja en lo que a la química se refiere. Así, el tiempo necesario para llevar a cabo la síntesis molecular en fase gas es ciertamente elevado ($\sim 10^5$ - 10^6 años), aunque resulta suficiente ya que las edades estimadas para nubes oscuras son aún mayores ($\sim 10^6$ - 10^7 años; e.g. Bergin & Tafalla 2007). Como resultado de este tipo de química al final se forman numerosas moléculas orgánicas muy insaturadas (i.e. con una relación C/H alta). Entre ellas destacan los poliinos C_{2n}H_2 , cianopoliinos HC_{2n+1}N , y sus respectivos radicales C_{2n}H y C_{2n+1}N . De hecho, la molécula con el mayor número de átomos observada hasta el momento es el cianopoliino HC_{11}N (Bell et al. 1997), únicamente detectada en TMC-1, prototipo de nube oscura con una gran riqueza molecular. Un fenómeno químico especialmente importante en nubes oscuras es el fraccionamiento isotópico. La sustitución de un isótopo ligero por otro más pesado en una molécula, es siempre un proceso exotérmico ya que conlleva una disminución de la energía del punto cero ΔE_0 , y está muy favorecido cuando la temperatura es $\ll \Delta E_0/k$. Esto es generalizable a cualquier isótopo pesado (e.g. D, ^{13}C , ^{15}N) pero adquiere una gran importancia para moléculas con deuterio en nubes oscuras, ya que $T_k \ll \Delta E_0/k$. Así, se ha llegado a observar amoníaco triplemente deuterado (ND_3) con una abundancia de $\sim 10^{-3}$ relativa a NH_3 (Lis et al. 2002), i.e. 10^{12} veces más abundante que el valor esperado sobre una base puramente estadística (la relación de abundancias elementales $[\text{D}]/[\text{H}]$ en el medio interestelar es $\sim 1.5 \times 10^{-5}$; Roueff et al. 2007).

La presencia de polvo interestelar juega un papel muy importante en la física y química de las nubes oscuras. Primero, los granos de polvo absorben la luz visible y ultravioleta y hacen que la nube sea opaca a estas longitudes de onda. Esto resulta vital para la supervivencia de moléculas en el interior de la nube. Segundo, existe una interacción muy importante entre la fase sólida que constituyen los granos de polvo y las moléculas en fase gas, lo cual altera el balance químico de la nube. Particularmente importante en nubes oscuras es la condensación de moléculas sobre la superficie de los granos, lo que hace que se formen mantos de hielo alrededor del núcleo refractario de cada grano de polvo. Este proceso está termodinámica y cinéticamente favorecido a temperaturas bajas y densidades altas, por lo que en las nubes oscuras la mayor parte del material molecular está probablemente en forma de hielos (de especies como H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , ...) en lugar de en fase gas. Las evidencias de que esto es así vienen de la observación de estos hielos como bandas de absorción infrarrojas frente al continuo de las estrellas de fondo (Knez et al. 2005), pero también del inventario de moléculas y abundancias observadas en fase gas mediante técnicas de radio, que indica que sólo una pequeña fracción de elementos como carbono u oxígeno está en forma de moléculas en fase gas (e.g. Smith et al. 2004).

La condensación es un fenómeno selectivo en cuanto que afecta de manera diferente a diferentes regiones de la nube (en la región central más densa está más favorecida) y a diferentes

moléculas (e.g. la mayor parte de CO y CS condensan en la región central mientras otras especies como N_2H^+ , NH_3 , o CN no lo hacen), lo cual tiene interesantes consecuencias para la química. Por ejemplo, en la región central muy densa la mayor parte de CO desaparece de la fase gas, y con él desaparece también la especie con la que reacciona mayoritariamente el ion H_3^+ . De esta forma, H_3^+ puede reaccionar con otras especies menos abundantes como HD (la versión deuterada de H_2) e iniciar la siguiente cadena de reacciones de fraccionamiento isotópico:



donde $\Delta E_1/k = 230$ K, $\Delta E_2/k = 180$ K, y $\Delta E_3/k = 230$ K. Las especies H_2D^+ , HD_2^+ , D_3^+ se forman, por lo tanto, preferentemente en los núcleos densos de nubes oscuras, por lo que su observación sirve para trazar las propiedades del gas en las zona muy internas en que una cantidad muy importante de las moléculas se hallan depositadas sobre los granos de polvo (e.g. Roberts et al. 2003; Vastel et al. 2004).

La química que tiene lugar en nubes oscuras como TMC-1 es una de las mejor comprendidas. Los principales procesos en juego, i.e. las reacciones químicas en fase gas y la interacción entre la fase gas y la fase sólida, fueron identificados hace muchos años (Watson 1973; Herbst & Klemperer 1973). En la actualidad se conoce la velocidad a la que ocurren un gran número de reacciones químicas en fase gas (e.g. Woodall et al. 2007), lo que permite realizar sofisticados modelos químicos que involucran a un gran número de reacciones y moléculas. Estos modelos explican satisfactoriamente la abundancia de la mayor parte de moléculas observadas, aunque en el caso de unas pocas moléculas existen severas discrepancias entre modelos y observaciones. Un ejemplo es la elevada abundancia de propileno (CH_2CHCH_3) observada en TMC-1, difícil de explicar mediante las reacciones habitualmente consideradas en los modelos de química interestelar (Marcelino et al. 2007).

Otro tipo de nubes oscuras son las llamadas nubes oscuras infrarrojas (*Infrared Dark Clouds*; IRDCs), descubiertas muy recientemente (Perault et al. 1996; Egan et al. 1998), y que consisten en manchas oscuras vistas frente al fondo infrarrojo medio ($\lambda \sim 8\text{-}25 \mu\text{m}$) del disco de la Galaxia. Esto es, son el equivalente a las nubes oscuras estudiadas por E. E. Barnard, pero a longitudes de onda de infrarrojo medio en lugar de visible. Su naturaleza es similar a la de las nubes oscuras pero el hecho de que sean tan opacas en el infrarrojo implica la existencia de columnas de densidad de gas y polvo muy elevadas ($N(\text{H}_2) > 10^{23} \text{ cm}^{-2}$), lo que a su vez implica que se trata de nubes muy masivas ($\sim 100\text{-}1000 M_\odot$). Así como los núcleos de nubes oscuras son generalmente poco masivos (\sim unas pocas M_\odot) y son el lugar en que se forman estrellas de baja masa como el Sol, las nubes oscuras infrarrojas parecen estar asociadas a la formación de estrellas masivas.

1.2.5 Regiones de formación estelar

La formación de estrellas viene acompañada de grandes cambios en las condiciones físicas y químicas de la región en que se forman. Previamente al nacimiento de las estrellas, la nube ambiente de gas y polvo es fría y densa, por lo que la mayor parte de las moléculas están condensadas sobre la superficie de los granos de polvo formando mantos de hielo. Recién formada, una protoestrella calienta las zonas cercanas, por lo que los hielos subliman y su contenido pasa a la fase gas. Como consecuencia del proceso de acreción de materia hacia la protoestrella, se forman flujos bipolares que expulsan materia a gran velocidad. El choque

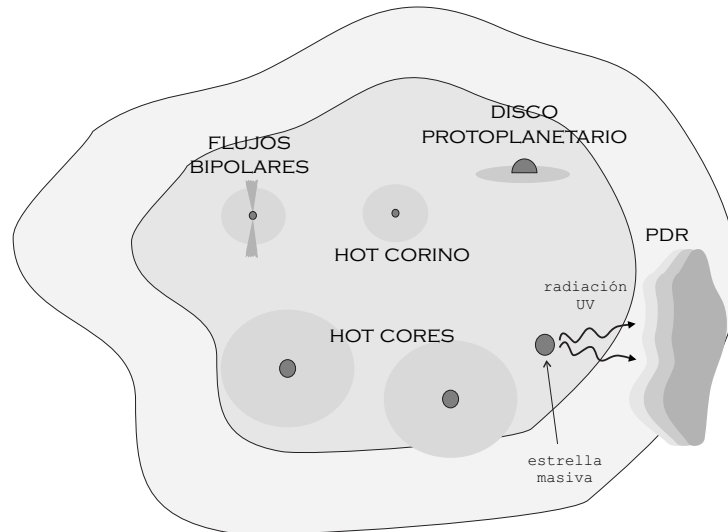


FIGURA 1.10: Esquema de una región de formación estelar mostrando los distintos objetos que se pueden encontrar: *hot cores*, *hot corinos*, flujos bipolares, discos protoplanetarios, y regiones de fotodisociación (PDRs).

de estos flujos con la nube ambiente produce ondas de choque muy energéticas que además de evaporar los hielos condensados en los granos son capaces de erosionar los núcleos de los granos formados por material refractario, principalmente silicatos y material carbonáceo. Otra consecuencia del proceso de acreción es la formación de discos en torno a la protoestrella. Ésta incrementa su masa tomando material del disco hasta que, en un instante dado el proceso de acreción se detiene y la nueva estrella comienza a expulsar la mayor parte del material del disco y la envoltura mediante vientos generados por presión de radiación. Es en esta etapa en la que eventualmente pueden formarse planetas a partir del material del disco. Además, las estrellas jóvenes tienen una elevada luminosidad en el rango del ultravioleta, especialmente si se trata de estrellas masivas, por lo que pueden iluminar nubes de gas cercanas dando lugar a regiones de fotodisociación (PhotoDissociation Regions; PDRs).

Las regiones de formación estelar son, por tanto, regiones complejas en que confluyen una gran variedad de fenómenos distintos (O'Dell et al. 1993; van Dishoeck & Blake 1998). Así, coexisten nubes moleculares calientes asociadas a la formación de estrellas masivas (*hot cores*), el equivalente asociado a la formación de estrellas poco masivas (*hot corinos*), flujos bipolares, discos protoplanetarios, y PDRs (ver Fig. 1.10). Esta gran variedad de regiones cubre un enorme rango de tamaños (desde unos pocos radios estelares hasta varios parsecs), y de condiciones físicas y dinámicas, con temperaturas que van desde 10 K hasta varios miles de grados K, densidades comprendidas entre 10^3 cm^{-3} hasta $> 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, y velocidades entre $\lesssim 1 \text{ km s}^{-1}$ hasta cientos de km s^{-1} . Mediante la observación de diferentes moléculas, dependiendo de la química de la región, y distintas transiciones, según las condiciones de excitación, es posible trazar el gas de estas regiones y acceder a comprender los fenómenos que subyacen a la formación de las estrellas.

Hot cores.- El término *hot core* se utiliza para designar a aquellas regiones que, en el seno de una nube molecular, tienen temperaturas superiores a la del resto de la nube. Los primeros objetos de esta naturaleza fueron observados en la nube molecular de Orion, en concreto en la nebulosa de Kleinmann-Low (e.g. Gatley et al. 1974; Ho et al. 1979). Hoy en día sabemos que estas regiones calientes están asociadas a protoestrellas masivas, las cuales calientan las regiones cercanas de la nube ambiente que las envuelve. La protoestrella se observa como una fuente infrarroja, mientras el gas caliente ($> 100 \text{ K}$) alrededor de ella se observa mediante la

emisión de líneas de rotación de una gran variedad de moléculas. En lugar de moléculas muy insaturadas, como las encontradas en las nubes oscuras, la naturaleza de las moléculas liberadas es ahora rica en H: hidruros como H_2O o NH_3 y moléculas orgánicas fáciles de encontrar en cualquier laboratorio de química terrestre como metanol (CH_3OH), ácido acético (CH_3COOH), dimetil éter (CH_3OCH_3), acetona (CH_3COCH_3), o cianuro de etilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$) lo que sugiere que la composición de los mantos ha sido modificada mediante reacciones en la superficie de los granos, tales como hidrogenación con átomos de H. Las moléculas presentes en los hielos de los granos de polvo se observan en el rango del infrarrojo mediante bandas de absorción producidas por el material de las zonas más externas y frías ($\lesssim 50$ K) de la nube frente al continuo de la fuente central. Una gran parte del conocimiento adquirido sobre este tipo de regiones proviene del estudio de la región prototipo de *hot core*, Orion-KL (Johansson et al. 1984; van Dishoeck et al. 1998; Lerate et al. 2006).

La química en los *hot cores* es más compleja que la que ocurre en las nubes oscuras. Por una parte, las reacciones en la superficie de los granos juegan un papel muy importante a la hora de formar moléculas orgánicas complejas, aunque resulta difícil explicar las rutas de síntesis ya que, a diferencia de las reacciones en fase gas, las velocidades de las reacciones de superficie son en gran parte desconocidas y además dependen de la composición química y estructura de los granos. Así, el material presente en los mantos de hielo es procesado por reacciones de superficie antes de pasar a la fase gas. Esto último puede ocurrir por varios mecanismos: desorción térmica, fotodesorción, o desorción debido a reacciones de superficie exotérmicas. La química en fase gas ocurre de forma rápida ya que la densidad es elevada ($\gtrsim 10^6 \text{ cm}^{-3}$) e involucra a un gran número de reacciones exotérmicas e incluso endotérmicas, debido a las temperaturas moderadamente altas ($\gtrsim 100$ K). De este modo, las moléculas liberadas de la superficie de los granos son de nuevo procesadas en fase gas. La variedad y complejidad de procesos químicos, sobre todo aquellos relacionados con la superficie de los granos, hace que explicar la formación molecular en los *hot cores* sea una tarea complicada y con muchas más incertidumbres que en el caso de las nubes oscuras (Charnley et al. 1992; Garrod & Herbst 2006).

Hot corinos.- Las primeras regiones de gas caliente en torno a protoestrellas de baja masa se descubrieron hace menos de una década (Ceccarelli et al. 2000; Schöier et al. 2002; Cazaux et al. 2003). El hecho de que mostrasen una química rica en moléculas orgánicas saturadas, la principal característica de los *hot cores* en cuanto a la química se refiere, y que estuvieran asociados a protoestrellas de baja masa, a diferencia de los *hot cores* que están asociados a protoestrellas masivas, hizo que fueran bautizados como *hot corinos* (Bottinelli et al. 2004). La envoltura de gas caliente (> 100 K) y denso ($> 10^6 \text{ cm}^{-3}$) de los *hot corinos* contiene una masa no muy elevada (unas pocas M_\odot) distribuida en una región pequeña (unas cuantas decenas o cientos de unidades astronómicas), a diferencia de los *hot cores* que contienen una gran cantidad de materia y se extienden sobre regiones más grandes. Por lo tanto, la radiación emitida por los *hot corinos* es poco intensa y está confinada a una pequeña región del cielo, por lo que para su observación se requiere una elevada sensibilidad y resolución angular. Esto explica por qué han tardado tanto tiempo en ser descubiertos. De hecho, por el momento únicamente se han identificado 4 objetos con características de *hot corino*: IRAS16293-2422, NGC1333 IRAS4A, NGC1333 IRAS4B, y NGC1333 IRAS2A (ver e.g. Ceccarelli et al. 2007).

Existe aún una cierta controversia acerca del origen de las moléculas orgánicas complejas observadas en *hot corinos*. La semejanza con la química de los *hot cores* hace pensar en una secuencia: 1.- reacciones en superficie de granos, 2.- liberación a la fase gas del contenido molecular de los mantos de hielo, y 3.- procesamiento mediante reacciones en fase gas. No

obstante, en algunos casos como en el de IRAS16293-2422 parece que la edad de la protoestrella es menor que el tiempo necesario para que tenga lugar la química en fase gas (Schöier et al. 2002). En este caso el origen de las moléculas observadas podría estar relacionado con la existencia de flujos bipolares asociados a la protoestrella, los cuales producen choques que erosionan los mantos de los granos liberando su contenido a la fase gas.

Parece claro que la composición química del gas cambia de manera drástica al pasar de la fase de nube oscura a la fase de *hot corinos* en la que se ha formado una protoestrella de clase 0 (ver e.g. André et al. 2000 para la clasificación de protoestrellas según su edad). Las cortas edades estimadas para estas protoestrellas ($\sim 10^4$ años) implica que el cambio se produce de manera muy rápida. En este sentido, un descubrimiento que podría aportar algo de luz a este debate es el de una fase intermedia entre la nube oscura y *hot corino*, el llamado *lukewarm corino* (i.e. no tan frío como las nubes oscuras ni tan caliente como los *hot corinos*) descubierto en L1527 (Sakai et al.; 2008a; Hasel et al. 2008). En esta región la temperatura y densidad (14 K; $> 10^6 \text{ cm}^{-3}$) son ligeramente mayores que en una nube oscura, lo que indica que se encuentra en un estado más avanzado de colapso gravitacional. De hecho, la región alberga una protoestrella de clase 0, aunque la composición química no es la típica de un *hot corino* sino que aún guarda un gran parecido con el de una nube oscura como por ejemplo TMC-1. El estudio de objetos como éste, en estados evolutivos intermedios entre el de nube oscura y el de *hot corino*, podría aportar mucha luz sobre la evolución química asociada a la formación de estrellas de baja masa.

Flujos bipolares.- El proceso de formación estelar es complejo e involucra multitud de fenómenos. Una de las manifestaciones más espectaculares que delatan que una estrella está formándose es la creación de flujos de materia que escapan de la protoestrella a gran velocidad. Estos flujos, con una estructura claramente bipolar, se extienden a lo largo de grandes distancias, hasta varios parsecs, y emiten intensamente en diferentes regiones del espectro electromagnético, desde el ultravioleta hasta las ondas de radio. Contienen gas en estado ionizado, atómico neutro, y molecular, en un amplio rango de condiciones de excitación. La primera componente en delatar la existencia de estos flujos fue la de gas ionizado, que se observa en el visible como un objeto Herbig-Haro, así bautizado en honor a sus descubridores George H. Herbig y Guillermo Haro (Herbig 1951; Haro 1952).

La pérdida de masa a través de estos flujos bipolares, común a la formación de estrellas masivas y de baja masa, es un proceso íntimamente ligado a la acreción de materia por parte de la protoestrella. Así, discos de acreción y flujos bipolares coexisten en torno a protoestrellas desde las edades más tempranas de éstas. La expulsión de materia a gran velocidad retira la mayor parte del momento angular del sistema, originalmente una nube en colapso con dimensiones de ~ 1 parsec que ha pasado a concentrar la mayor parte de la masa en una región de unos pocos cientos de unidades astronómicas. La reducción del momento angular es necesaria para evitar que la materia en el entorno de la protoestrella orbite a una gran velocidad angular, lo que detendría el proceso de acreción. La fase de flujos bipolares abarca los primeros $\sim 10^5$ años de una protoestrella, i.e. se observa en protoestrellas de clase 0 y de clase I (André et al. 2000).

Los flujos de materia, generalmente muy colimados, emergen de la protoestrella en direcciones perpendiculares al disco de acreción con velocidades que pueden llegar a ser de varios cientos de kilómetros por segundo. En muchos casos se trata de movimientos altamente supersónicos, con números de Mach elevados ($M > 10$). Durante su propagación, los flujos se encuentran con el gas quiescente de la nube ambiente e interaccionan con él mediante ondas de choque. La energía depositada por los flujos en el gas molecular de la nube ambiente es muy grande (10^{46} - 10^{48} erg; Bally & Lada 1983; Bachiller 1996), por lo que las ondas de choque

son muy energéticas y alteran de manera drástica las condiciones físicas y químicas del gas. Los choques producidos pueden ser de tipo *C* (*continuous*) o de tipo *J* (*jump*), dependiendo de la velocidad de propagación del flujo, la intensidad del campo magnético, y la fracción de ionización en la nube ambiente (Draine & McKee 1993). En los choques de tipo *C*, los menos energéticos, las temperaturas alcanzadas son de 2000-3000 K, suficiente como para que los hielos de la superficie de los granos sublimen y moléculas como H₂O, NH₃, o CH₃OH pasen a la fase gas. Además, estas temperaturas permiten que reacciones con barrera de activación y endotérmicas ocurran de forma rápida, lo que modifica la composición química del gas. En el caso de choques de tipo *J* se pueden alcanzar temperaturas tan altas como 10⁵ K, por lo que todas las moléculas en fase gas son disociadas mientras que los granos de polvo, además de desprenderse de sus mantos de hielo, pueden ser pulverizados y liberar los elementos refractarios (e.g. Si) que constituyen sus núcleos a la fase gas. Así, moléculas como el monóxido de silicio (SiO) incrementan notablemente su abundancia en fase gas (e.g. Martín-Pintado et al. 1992). La química en los flujos bipolares es, por tanto, una química de altas energías que mezcla fenómenos tan dispares como el pulverizado de granos con reacciones en fase gas a altas temperaturas (Schilke et al. 1997).

Las manifestaciones a gran escala de los flujos bipolares se han observado extensivamente en un amplio rango de longitudes de onda, de modo que ha sido posible caracterizar las distintas componentes (plasma, neutra atómica, y molecular) y la interrelación entre ellas (e.g. Reipurth & Bally 2001). No obstante aún quedan muchos interrogantes, principalmente relacionados con el proceso último responsable de la formación de los flujos y los factores (e.g. campo magnético, estado evolutivo de la protoestrella, presencia de un sistema binario, etc) que influyen en la aceleración y colimación del material emergente. A este respecto, únicamente las observaciones a muy pequeña escala, i.e. en el entorno cercano de la protoestrella, aportarán respuestas a estos interrogantes. Para ello se requiere de una elevada resolución angular, por lo que la utilización de futuros instrumentos como *ALMA* resultará de gran ayuda para resolver algunos de estos enigmas.

Discos protoplanetarios.- Las estructuras en forma de disco se presentan de manera ubicua en astronomía, tanto a gran escala, en galaxias, como a pequeña escala, en torno a estrellas. Esto es debido a que casi todos los objetos astrofísicos poseen una cierta cantidad de momento angular y, como consecuencia, en un proceso de colapso gravitacional la materia tiende a caer hacia un plano en lugar de hacia un punto (ver e.g. Hartmann 1998). En el caso de la formación de estrellas a partir de una nube en colapso, el disco de acreción comienza a formarse desde las primeras fases de vida de la protoestrella (i.e. clase 0 con una edad < 10⁴ años), aunque únicamente comienza a apreciarse su existencia cuando la protoestrella ha expulsado la mayor parte de la envoltura de la nube ambiente mediante flujos bipolares y vientos (i.e. protoestrella de clase II, con una edad > 10⁶ años). A esta fase corresponden las estrellas T Tauri (con masas estelares ~ 1 M_⊙) y Herbig-Ae/Be (cuyas masas son 2-8 M_⊙). Estas estrellas, que aún no han entrado en la secuencia principal (i.e. la temperatura en su interior no es suficiente para comenzar la fusión del H), emiten de manera intensa en el rango del visible y ultravioleta, aunque se ven oscurecidas debido a la presencia de un disco de gas y polvo, que orbita en torno a ellas. Estos discos de gas y polvo contienen el material a partir del cual se formarán los planetas, por lo que mediante el estudio de sus condiciones físicas y composición química es posible acceder a las condiciones iniciales bajo las cuales se forman los planetas.

El estudio de los discos protoplanetarios es un campo relativamente nuevo en astrofísica. El pequeño tamaño de los discos (unos cientos de unidades astronómicas) y la poca masa que

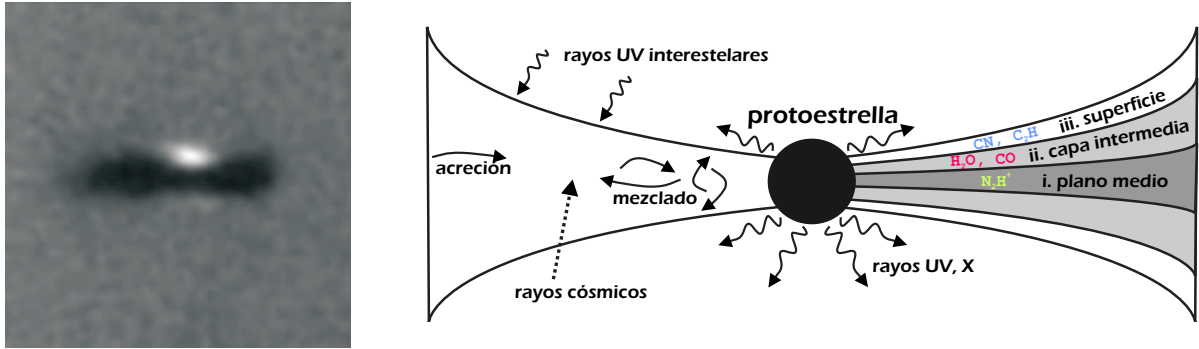


FIGURA 1.11: Izquierda.- Imagen en el visible tomada por el *Hubble Space Telescope* de un disco protoplanetario en la nebulosa de Orion (McCaughrean & O'Dell 1996). El disco, visto de canto, oscurece la protoestrella central. La imagen es cortesía de NASA y Space Telescope Science Institute (http://hubblesite.org/gallery/album/entire_collection/pr1995045c/). Derecha.- Esquema de la estructura de un disco protoplanetario visto de canto, en la que se muestran las distintas capas en que se divide en la dirección vertical. Esquema adaptado a partir de Bergin et al. (2007).

concentran ($0.01-0.1 M_{\odot}$), hacen que estos objetos subtiendan un ángulo sólido muy pequeño en el cielo y que además emitan radiación de manera muy débil. Por tanto, la observación de estos objetos resulta extremadamente difícil, ya que requiere de telescopios con una gran resolución angular y una elevada sensibilidad. Además, la mayor parte del material de estos discos es frío y denso, con lo que, al igual que las nubes oscuras, son opacos a la luz visible y deben ser observados mediante su emisión a mayores longitudes de onda (ver imagen en Fig. 1.11). Así, las primeras evidencias sobre la existencia de discos de gas y polvo alrededor de estrellas tempranas (T Tauri y Herbig Ae/Be) se obtuvieron hace casi 20 años a partir de la emisión en el rango infrarrojo y milimétrico (Strom et al. 1989; Beckwith et al. 1990).

La distribución espectral de energía (*Spectral Energy Distribution*; SED) de los discos protoplanetarios está dominada por la emisión térmica de los granos de polvo, y tiene su máximo de emisión en el infrarrojo medio (a una longitud de onda en torno a $\sim 1 \mu\text{m}$). Mediante la observación y análisis de la SED es posible determinar alguno de los principales parámetros físicos, tales como la masa del disco y las distribuciones radiales de la columna de densidad vertical y la temperatura en el plano medio del disco (ver e.g. Dullemond et al. 2007). La estructura típica de un disco protoplanetario, determinada a partir de la observación y modelización de las SEDs, consiste en un disco cuyo espesor aumenta con la distancia a la protoestrella (ver esquema en Fig. 1.11). En el plano medio la densidad es muy elevada ($\gtrsim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ en las regiones no muy alejadas de la protoestrella), lo que hace que la radiación de la protoestrella se vea fuertemente extinguida y las temperaturas se mantengan muy bajas ($\lesssim 10 \text{ K}$). Las regiones algo más superficiales del disco están más iluminadas por la protoestrella y por tanto más calientes, con temperaturas que oscilan entre varios cientos y unos pocos miles de grados K.

Bajo estas condiciones, la mayor parte del gas está en forma molecular. No obstante, debido a que las condiciones físicas (temperatura, densidad, y campo de radiación) varían enormemente entre distintas regiones del disco, existe una gran diferenciación química entre las regiones del plano medio y las más superficiales, así como entre las regiones cercanas a la protoestrella y aquellas que están a cientos de unidades astronómicas. De este modo, es posible utilizar distintas moléculas para trazar distintas regiones del disco. Además, la observación de moléculas en discos protoplanetarios con distintas edades (entre 10^6 y 10^7 años) permite acceder a la composición química en los "instantes" (en realidad millones de años) previos a la formación

de los planetas. El estudio de la composición química en discos protoplanetarios comenzó hace unos diez años con la observación de varias especies moleculares en un par de discos (DM Tau y GG Tau) de la región Taurus-Auriga (Dutrey et al. 1997). La dificultad para observar estos objetos hace que desde entonces el número de moléculas observadas, mediante observaciones milimétricas o infrarrojas, se limite a unas diez, entre ellas CO, H₂O, HCO⁺, H₂CO, C₂H₂, C₂H, HCN, HNC, CN, N₂H⁺, y CS. Paralelamente a las observaciones moleculares, se han desarrollado modelos de química para estudiar la abundancia y distribución de las moléculas en las distintas regiones de los discos (e.g. Aikawa & Herbst 1999). Estos modelos indican que los discos se dividen en la dirección vertical en tres grandes regiones (ver esquema en Fig. 1.11): i.- plano medio, en donde las elevadas densidades y bajas temperaturas hacen que la mayor parte de moléculas se encuentren en forma de hielos sobre la superficie de los granos (Aikawa et al. 1997); ii.- capa intermedia, en donde el gas está algo más caliente (> 20 K) y las moléculas condensadas en forma de hielos se liberan a la fase gas (Aikawa et al. 2002); iii.- superficie del disco, región que se encuentra iluminada por la radiación ultravioleta de la protoestrella y en donde las moléculas son fotodisociadas (Willacy & Langer 2000; Agúndez et al. 2008a).

Por tanto, los discos protoplanetarios engloban en un sólo objeto una gran variedad de regiones con condiciones físicas muy diferentes en las que tienen lugar multitud de procesos químicos distintos. El estudio detallado de cada uno de estos procesos sufrirá un gran impulso en los años venideros con la puesta en marcha del interferómetro milimétrico *ALMA*, que permitirá obtener observaciones moleculares con una gran resolución espacial y sensibilidad. Por ejemplo, la mejor resolución angular que proporcionará *ALMA* será de ~ 0.005 segundos de arco (a $\lambda \sim 0.5$ mm y con la máxima línea de base de 14.5 km; ver Wilson & Elbaz 2006), lo que para los discos protoplanetarios en la región Taurus-Auriga, situada a ~ 150 pc, corresponde a una resolución espacial de 1 unidad astronómica.

Regiones de fotodisociación (PDRs).- Las regiones de fotodisociación se refieren, de manera genérica, a aquellas zonas de las nubes moleculares que están siendo iluminadas por un campo de radiación ultravioleta. Algunas de las PDRs más impresionantes del cielo se encuentran en regiones de formación estelar, ya que en ellas coexisten nubes moleculares gigantes con estrellas masivas jóvenes, las cuales emiten muy intensamente en el rango del ultravioleta. Las regiones de fotodisociación están presentes, además, en nebulosas planetarias en donde la estrella enana blanca emite intensamente en el ultravioleta, y en las zonas superficiales de nubes moleculares de todo tipo (e.g. nubes oscuras, nubes moleculares difusas, envolturas circunestelares en torno a estrellas evolucionadas, etc) sobre las que inciden fotones ultravioleta del campo de radiación interestelar o de estrellas calientes (de tipo espectral O y B) cercanas.

Una PDR siempre viene precedida de una región en que el gas está ionizado. En el caso de estrellas calientes, la radiación ultravioleta que emiten ioniza el H de las zonas más cercanas creando una esfera de Strömgren, o región HII, en torno a la estrella. Los fotones con una energía mayor que el potencial de ionización del H (13.6 eV) son absorbidos en la región HII de tal modo que todos los átomos de hidrógeno se mantienen ionizados. Inmediatamente después de la región HII comienza la PDR, a la que llegan fotones con energía menores de 13.6 eV, i.e. en el rango del ultravioleta lejano.

En la Fig. 1.12 se muestra un esquema de la estructura de una PDR. Al avanzar desde el interior de la nube hacia la superficie, la columna de densidad de material entre el punto en cuestión y la superficie disminuye, i.e. disminuye la extinción visual A_V y el gas comienza a estar más expuesto al campo de radiación ultravioleta externo. En la región en que $A_V = 4-10$, la mayor parte de moléculas (e.g. H₂O, NH₃, HCN, etc.) comienzan a ser fotodisociadas. La región

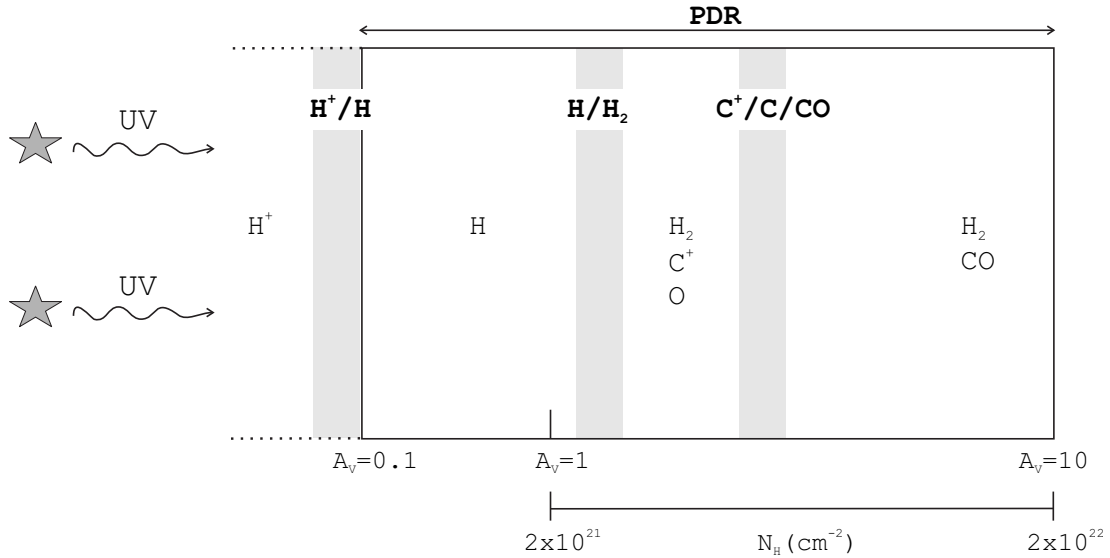


FIGURA 1.12: Esquema de una región de fotodisociación (PDR). A_V es la extinción visual y N_H es la columna de densidad de átomos de H. La localización exacta de las transiciones H^+/H , H/H_2 , y $\text{C}^+/\text{C}/\text{CO}$ depende del cociente G/n (ver texto). Esquema adaptado a partir de Hollenbach & Tielens (1997).

exacta depende de cada molécula, ya que cada una tiene una sección eficaz de fotodisociación $\sigma(\lambda)$ distinta, y de la relación G/n , donde G es la intensidad del campo UV en unidades del campo de Habing G_0 , igual a $5.6 \times 10^{-14} \text{ erg cm}^{-3}$ (Habing 1968; ver también Le Petit et al. 2006) y n es la densidad de partículas. El cociente G/n es una medida de la relación entre la tasa de fotodisociación y la tasa de formación de moléculas. En aquellas PDRs en que el cociente G/n sea elevado (pequeño) las moléculas serán fotodisociadas más hacia el interior (exterior) de la nube. Las moléculas H_2 y CO , a diferencia del resto, se extienden hasta regiones más externas de la nube debido a un efecto de auto-apantallamiento. Éste se produce porque H_2 y CO son las moléculas más abundantes y ambas se fotodisocian por líneas, i.e. mediante fotones con frecuencias discretas. Esto hace que gran parte de los fotones que pueden disociar de manera efectiva a H_2 y CO sean absorbidos en las regiones más externas y no penetren hasta regiones profundas de la nube. El efecto es más acusado para H_2 debido a su mayor abundancia con respecto a CO . Así, en la región $A_V = 2-4$ tiene lugar la transición $\text{CO}/\text{C}/\text{C}^+$ en la que CO es fotodisociado y el carbono, con un potencial de ionización muy bajo (11.2 eV), es fotoionizado. Por último, en la región $A_V = 1-2$ el hidrógeno molecular es finalmente fotodisociado.

Las condiciones físicas varían mucho entre distintas zonas de una misma PDR. Así, la temperatura en las zonas más internas de la nube pueden ser tan bajas como 10 K mientras en la superficie de la PDR se pueden alcanzar valores de hasta 1000 K. La variedad de condiciones de excitación permite estudiar las regiones de fotodisociación en distintas regiones del espectro. En el rango del infrarrojo las PDRs emiten muy intensamente, debido a que la mayor parte de la radiación UV es absorbida bien por los granos de polvo y reemitida en el infrarrojo en forma de continuo, o bien por moléculas grandes como los PAHs, los cuales emiten en forma de bandas infrarrojas (UIBs). En el infrarrojo se produce, además, la emisión intensa en líneas de átomos e iones (e.g. CII a $158 \mu\text{m}$ y OI a $63 \mu\text{m}$). Por otra parte, en el rango de las ondas de radio es posible observar moléculas presentes a distintas profundidades en la nube. El intenso campo de radiación ultravioleta favorece la formación de especies como CO^+ o HOC^+ , las cuales se encuentran de manera casi exclusiva en regiones de fotodisociación (e.g. Fuente et al. 2008). Además de los distintos tipos de observaciones, el nivel de conocimiento que tenemos actualmente sobre las

PDRs se debe en gran parte al desarrollo de modelos teóricos. Estos modelos comenzaron a desarrollarse a principios de los años 70 (ver e.g. Hollenbach & Tielens 1997) y actualmente resuelven de modo auto-consistente el transporte de radiación UV, el balance de energía, y la química molecular, fenómenos todos ellos acoplados entre sí (Le Petit et al. 2006).

1.2.6 Atmósferas planetarias

Las atmósferas de los planetas son lugares en donde la materia está en un estado casi exclusivamente molecular debido a las favorables condiciones físicas que presentan: moderadas temperaturas (cientos de grados K) y densidades extremadamente altas (muchos órdenes de magnitud por encima de cualquier región interestelar). Obviamente, el grueso del conocimiento que tenemos sobre estas regiones proviene del estudio de los planetas del Sistema Solar, en donde siete de los ocho planetas (Mercurio, Venus, La Tierra, Marte, Júpiter, Saturno, Urano, y Neptuno), junto con el planeta Plutón y el satélite de Saturno Titán contienen atmósferas sustanciales. En la Tabla 1.2 se muestran las especies más abundantes en las atmósferas de cada uno de estos objetos, los cuales pueden agruparse en tres clases atendiendo al carácter oxidante o reductor de su atmósfera (e.g. ver Cap. 6 de Ehrenfreund et al. 2004). En Venus, La Tierra, y Marte la atmósfera es esencialmente oxidante debido a la presencia de O₂ o CO₂. En los planetas gigantes externos (Júpiter, Saturno, Urano, y Neptuno), por contra, la atmósfera tiene un fuerte carácter reductor debido a la gran abundancia de H₂. Por último, las atmósferas de Titán y Plutón tienen un carácter ligeramente reductor, fundamentalmente debido a las pequeñas cantidades de CH₄. Existen varias causas que explican estas diferencias, una de las más importantes es la gravedad del planeta, i.e. su masa. Los planetas gigantes, como Júpiter, tienen una gravedad suficiente como para atrapar gases ligeros como H₂ y He en su atmósfera, mientras que los planetas menos masivos, como La Tierra, dejan escapar estas especies. Además, la atmósfera de un planeta está sujeta a interacciones, tanto con la superficie sólida como con el espacio exterior, que son capaces de modificar la composición química. En las zonas más altas de la atmósfera tiene lugar una fotoquímica muy activa debido a la acción de la luz solar. Por otra parte, existe un intercambio de material entre la superficie rocosa y la atmósfera que puede deberse a varios fenómenos, entre ellos la liberación de gases por impactos de meteoritos, actividad volcánica, o debido al calentamiento de la superficie, así como también es posible la condensación de gases en la superficie. Además, la actividad biológica es un agente que, al

TABLA 1.2: Moléculas más abundantes en atmósferas planetarias del Sistema Solar.

	especies más abundantes y razón de mezcla				otras especies minoritarias		
Venus	CO ₂	0.96	N ₂	3.5×10^{-2}	SO ₂	1.5×10^{-4}	Ar, H ₂ O, CO, He, Ne
La Tierra	N ₂	0.78	O ₂	0.21	Ar	9.3×10^{-3}	H ₂ O, CO ₂ , Ne, He, CH ₄ , Kr
Marte	CO ₂	0.95	N ₂	2.7×10^{-2}	Ar	1.6×10^{-2}	O ₂ , CO, H ₂ O, NO, Ne, Kr
Plutón	N ₂	0.98	CH ₄	10^{-3} - 10^{-2}	CO	10^{-3}	
Titán	N ₂	0.98	CH ₄	1.4×10^{-2}	H ₂	10^{-3}	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈
Júpiter	H ₂	0.864	He	0.136	CH ₄	1.81×10^{-3}	NH ₃ , C ₂ H ₆ , H ₂ O
Saturno	H ₂	0.885	He	0.115	CH ₄	5×10^{-3}	NH ₃ , C ₂ H ₆
Urano	H ₂	0.85	He	0.15	CH ₄	2×10^{-2}	
Neptuno	H ₂	0.85	He	0.15	CH ₄	2×10^{-2}	C ₂ H ₆

La razón de mezcla está expresada en volumen, i.e. en el caso de un gas ideal corresponde a la fracción molar, o bien a la abundancia expresada en número de partículas. Adaptado a partir de la Tabla 6.1 de Ehrenfreund et al. (2004) junto con información obtenida en <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/> y en Raulin (2008).

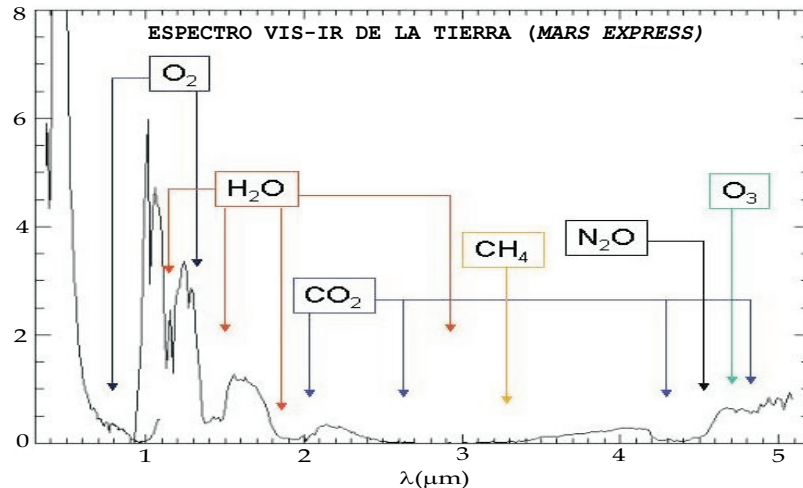


FIGURA 1.13: Espectro de La Tierra en el rango visible-infrarrojo cercano, obtenido el 3 de julio de 2003 por el espectrómetro *OMEGA* a bordo de la sonda *Mars Express*. Se aprecian bandas moleculares correspondientes a H_2O , O_2 , CO_2 , O_3 , CH_4 , y N_2O . Imagen cortesía de ESA/IAS Orsay (<http://sci.esa.int/science-e/www/object/index.cfm?fobjectid=33514&fbodylongid=1283>).

menos en La Tierra, ha jugado y sigue jugando un papel muy importante a la hora de modificar la composición química de la atmósfera. De hecho, la atmósfera de La Tierra parece haber modificado su composición de manera sustancial a lo largo de su historia. Originalmente parece que la atmósfera tuvo un cierto carácter reductor, con importantes cantidades de CH_4 , hasta que hace unos ~ 2150 - 2700 millones de años se liberó una gran cantidad de O_2 posiblemente debido a la acción de cianobacterias (Oró et al. 1990; Canfield 2005; Rasmusen et al. 2008).

La alta densidad que existe en la mayoría de atmósferas planetarias favorece que la composición química de éstas venga dada por el equilibrio químico, i.e. por la minimización de la energía libre del sistema (ver Cap. 3). No obstante, la mayoría de las atmósferas muestran notables desviaciones del equilibrio químico, causadas por fenómenos que alteran la composición química en una escala de tiempo menor que la necesaria para reestablecer la composición de equilibrio. Entre estos fenómenos se encuentra la acción de la fotoquímica en las capas más altas de la atmósfera, que por ejemplo es responsable de la elevada abundancia de ozono (O_3) en La Tierra, muchos órdenes de magnitud por encima de la abundancia que le correspondería en equilibrio químico. Los movimientos de masas de aire entre distintas regiones de la atmósfera también alteran la composición de equilibrio, como ocurre en la atmósfera de Júpiter con la fosfina (PH_3), la cual es transportada por un proceso de mezclado vertical desde las zonas más bajas, en que se forma en equilibrio, hasta las capas altas en donde es muy abundante a pesar de que su abundancia de equilibrio en esa región es muy baja (Visscher et al. 2006). Además, el intercambio de materia con la superficie del planeta, debido a la actividad biológica o volcánica, también puede conducir a una composición química fuera del equilibrio.

Los planetas del Sistema Solar han sido observados de manera extensiva en un amplio rango del espectro electromagnético. Sorprendentemente, no conocemos demasiado sobre el espectro de la atmósfera de La Tierra observado desde fuera de ella. La mayor parte de información al respecto proviene de sondas espaciales enviadas a distintos planetas, aunque en muchos casos la instrumentación a bordo de la sonda no estaba diseñada específicamente para este objetivo. El estudio del espectro de La Tierra tiene un gran interés con vistas a establecer posibles diagnósticos en el espectro de un planeta acerca de la habitabilidad e incluso sobre la existencia de vida. La primera investigación en este sentido fue realizada por Sagan et al. (1993)

quienes analizaron el espectro visible-IR cercano de La Tierra tal y como fue observado por la sonda *Galileo* en 1990. Desde entonces otras sondas enviadas a otros planetas han observado La Tierra en algún momento de su viaje. En la Fig. 1.13 se muestra el espectro en el visible-IR cercano de La Tierra según fue observado por la sonda *Mars Express* el 3 de julio de 2003. El espectro muestra varias bandas que corresponden a transiciones moleculares de H_2O , O_2 , CO_2 , O_3 , CH_4 , y N_2O a partir de las cuales es posible estimar la composición química de la atmósfera terrestre mediante observaciones externas a La Tierra. Evidencias acerca de la habitabilidad del planeta provienen de la presencia de O_3 , O_2 , y H_2O . Además, la existencia de una composición química fuera del equilibrio, como indica la presencia de especies como O_3 y CH_4 , es indicativa de la posible existencia de actividad biológica (Lovelock 1965). Estas evidencias, aunque de un inestimable valor, se basan en el único planeta habitable y habitado que conocemos, por lo que podrían no ser representativas de otros planetas con otras condiciones diferentes (Sagan et al. 1993; Arnold 2008). El estudio de las atmósferas planetarias está comenzando a abrirse a sistemas planetarios distintos del Sistema Solar. Desde hace unos diez años a esta parte se conoce acerca de la existencia de más de 300 planetas extrasolares (Butler et al. 2006)². En unos pocos casos ha sido posible acceder a la composición química de la atmósfera del planeta mediante la observación de moléculas como H_2O y CH_4 (Tinetti et al. 2007; Swain et al. 2008). En el futuro será posible extender estos estudios a un mayor número de planetas con misiones espaciales como *Darwin* (ESA) y el *Terrestrial Planet Finder* (NASA).

1.2.7 Cometas

Los cometas fueron descritos a principios de los años 50 como bolas de nieve y polvo (Whipple 1950). Hoy en día sabemos que efectivamente estos cuerpos menores del Sistema Solar están constituidos mayoritariamente por hielos (junto con material refractario y moléculas orgánicas complejas formadas por C, H, O, y N), lo que les diferencia de los asteroides (y sus variantes de menor tamaño, los meteoroides), los cuales son cuerpos esencialmente rocosos y carecen de especies volátiles. Al acercarse al Sol, la superficie de los cometas se calienta y se produce la sublimación de las moléculas contenidas en los hielos así como el desprendimiento de partículas de polvo, lo que da lugar a la cola del cometa. Las moléculas sublimadas quedan expuestas a la radiación ultravioleta del Sol, de modo que al avanzar desde la superficie del cometa hasta el final de la cola las moléculas van siendo fotodisociadas en especies más pequeñas, y finalmente en átomos e iones. Así, resulta necesario distinguir entre moléculas *madre*, aquellas que subliman directamente de la superficie y por lo tanto reflejan la composición química del cometa, y moléculas *hija*, las cuales son el resultado de procesos de fotodisociación de moléculas más complejas originalmente presentes en el cometa. La distribución espacial de las moléculas en la cola del cometa ayuda a distinguir entre moléculas *madre* y moléculas *hija*, ya que estas últimas muestran generalmente una distribución extendida.

La composición química de los cometas ha sido objeto de un exhaustivo estudio, principalmente mediante observaciones espectroscópicas remotas llevadas a cabo en un amplio rango de longitudes de onda, desde el ultravioleta hasta las ondas de radio. En particular, las observaciones en el rango infrarrojo y radio del espectro han permitido detectar cerca de 30 moléculas *madre* distintas en la estela de cometas como Halley, Hyakutake, o Hale-Bopp (ver e.g. Charnley & Rodgers 2008). Todas estas especies, por tanto, están presentes en los hielos de los cometas, aunque en el caso de algunas moléculas como CO y H_2CO se observa una distribución extendida por lo que al menos una parte importante de estas especies procede seguramente de

²Ver la página web *The Extrasolar Planets Encyclopaedia*: <http://exoplanet.eu>

TABLA 1.3: Abundancias moleculares en cometas y en hielos interestelares.

	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄	CH ₃ OH	H ₂ CO	OCS	NH ₃	HCN	HNC	HNCO
Cometas											
Hale-Bopp	100	23	6	0.6	2.4	1.1	0.4	0.7	0.25	0.035	0.1
Hyakutake	100	14-30	—	0.8	2	1	0.1	0.5	0.1-0.2	0.01	0.07
Halley	100	3.5-11	3-4	<0.8	1.8	4	—	1.5	0.1	—	—
Hielos en regiones de formación estelar											
W33A	100	9	14	2	22	1.7-7	0.3	15	<3	—	—
Elias 29	100	5.6	22	<1.6	<4	—	<0.08	<9.2	—	—	—
Hielos en nubes oscuras											
Elias 16	100	26	18-24	<3	<2.3	—	—	≤8	—	—	—
CK 2	100	36-57	33	<3	<2.1	—	—	≤8	—	—	—

Las abundancias están expresadas en % respecto a H₂O.

Referencias: cometa Hale-Bopp (Bockelée-Morvan et al. 2000), cometas Hyakutake y Halley (Charnley & Rodgers 2008), hielos en la región de formación estelar masiva W33A y en la región en torno a la protoestrella de baja masa Elias 29 (Ehrenfreund & Charnley 2000), y hielos en las nubes moleculares situadas en la línea de visión a las estrellas Elias 16 y CK 2 (Knez et al. 2005).

la fotodisociación de moléculas *madre* más complejas (e.g. Crovisier & Bockelée-Morvan 1999). En la Tabla 1.3 se muestran las abundancias de las moléculas más abundantes en los cometas Hale-Bopp, Hyakutake, y Halley. La especie más abundante con diferencia es el H₂O, seguida de moléculas como CO, CO₂, CH₄, CH₃OH, y H₂CO. La composición química observada en cometas muestra un gran parecido con la encontrada en los hielos de algunas regiones de formación estelar y nubes oscuras (ver Tabla 1.3). La comparación entre la composición de cometas y de nubes interestelares no es gratuita sino que puede albergar una conexión evolutiva.

Los cometas se formaron en las zonas más externas y frías de la nebulosa proto-solar y han pasado la mayor parte de su vida en regiones alejadas del Sol, por lo que el material del núcleo no ha sufrido un procesamiento térmico o químico significativo. Por tanto, los cometas conservan un registro de la composición química que tenía el material de la nebulosa proto-solar en las zonas más externas, en donde se formaron. Ahora bien, la formación de cometas podría haber ocurrido mediante la agregación de pequeñas partículas de polvo y hielo presentes en la nube interestelar cuyo colapso dio lugar a la nebulosa proto-solar. En este caso el material de los cometas habría heredado, y por tanto mostraría hoy en día, la composición química del medio interestelar. Por otra parte, el material a partir del cual se formaron los cometas podría haber sufrido importantes alteraciones durante la fase de nebulosa proto-solar (de forma genérica la fase de disco protoplanetario), en cuyo caso la comparación entre la composición de cometas y material interestelar es irrelevante. Atendiendo a la Tabla 1.3 vemos que existe un cierto parecido, al menos en lo que respecta a las especies más abundantes, entre la composición de los cometas del Sistema Solar y la del material frío presente en los hielos de regiones de formación estelar y nubes oscuras.

Aparte de la comparación entre las abundancias de las moléculas más abundantes, existen otros diagnósticos útiles para establecer cuán *interestelar* es el material de los cometas o, expresado de otra forma, qué grado de modificación ha sufrido este material durante la fase de nebulosa proto-solar. Por ejemplo las relaciones isotópicas, en particular [D]/[H], aportan información acerca de las condiciones en que se formaron los cometas. En el medio interestelar las moléculas muestran un considerable enriquecimiento en deuterio debido a que el fraccionamiento isotópico está muy favorecido a bajas temperaturas. Por lo tanto, la existencia de moléculas con

relaciones $[D]/[H]$ elevadas en cometas implica un posible origen interestelar del material de los cometas, o en cualquier caso un origen ocurrido a baja temperatura. La relación $[HDO]/[H_2O]$ encontrada en los cometas Halley, Hyakutake, y Hale-Bopp es 6×10^{-4} (Bockelée-Morvan et al. 1998; Meier et al. 1998), i.e. la relación $[D]/[H]$ en el agua de estos cometas es aproximadamente la mitad, 3×10^{-4} . Esto es unas 20 veces mayor que la relación elemental $[D]/[H]$ en el medio interestelar, lo que implica que la formación de cometas ocurrió a baja temperatura (en torno a 25-35 K; Charnley & Rodgers 2008). La relación $[HDO]/[H_2O]$ en cometas es consistente con la observada en la envoltura interna, < 150 AU, del *hot corino* IRAS 16293-2422 (2×10^{-4} ; Stark et al. 2004) y en hot cores (3×10^{-4} ; Gensheimer et al. 1996), lo que está a favor de un origen interestelar para el material cometario. Además, resulta significativo que la relación $[HDO]/[H_2O]$ en cometas sea cerca del doble del valor promedio en los océanos terrestres ($3.1148(10) \times 10^{-4}$; de Laeter et al. 2003), lo que implica que probablemente una gran cantidad del agua presente hoy en día en La Tierra no fue aportado por cometas.

En el caso de moléculas que pueden presentarse en estados de spin diferentes (e.g. *orto* y *para* en el caso de H_2O , H_2CO , y NH_3) la relación de abundancias entre especies con distinto estado de spin también aporta información acerca de la temperatura del material en el momento de formación de los cometas. La observación de *orto*- y *para*- H_2O en cometas indica que la temperatura a la que se formaron los hielos de los cometas debió estar en torno a 25-35 K, lo que está de acuerdo con el valor obtenido a partir del enriquecimiento en deuterio del agua (Charnley & Rodgers 2008). La observación de ciertas moléculas en cometas también puede aportar pistas sobre un posible origen interestelar. En concreto, la presencia de HNC en los cometas Hale-Bopp y Hyakutake con una relación de abundancia respecto a HCN elevada (~ 0.06 - 0.2 ; Ehrenfreund & Charnley 2000) podría indicar que el material del cometa es en buena medida interestelar, ya que la relación $[HNC]/[HCN]$ es particularmente elevada en el medio interestelar frío (Hirota et al. 1998). No obstante, la posibilidad de que una fracción importante de HNC se forme in situ en la cola del cometa, a partir de HCN, arroja incertidumbres sobre la interpretación interestelar de HNC en cometas (Ehrenfreund & Charnley 2000).

El estudio de la composición de los cometas posee, por tanto, una fuerte conexión con el estudio de las regiones frías de discos protoplanetarios. Parece claro, también, que existe una cierta conexión evolutiva entre los cometas y las nubes interestelares, aunque aún no está claro en qué medida fue alterada la composición de los cometas, respecto a la del medio interestelar, durante la fase de nebulosa proto-solar. Seguramente, los cometas están formados por una mezcla de material interestelar y material procesado en la fase de nebulosa proto-solar. Además, la composición química original puede depender del lugar exacto de formación, más o menos lejos del proto-sol.

1.2.8 Envolturas alrededor de estrellas evolucionadas

Todas las estrellas sufren en las últimas etapas de su vida fuertes procesos de pérdida de masa. Las estrellas masivas ($\gtrsim 8 M_\odot$) lo hacen mediante violentas erupciones que desembocan en una espectacular explosión en forma de supernova, mientras el resto de estrellas (~ 1 - $8 M_\odot$) pierden masa a través de vientos estelares más suaves. El material expulsado durante estas etapas da lugar a envolturas circunestelares, lugares a caballo entre el medio estelar e interestelar, en que nuevamente la presencia de moléculas es muy importante.

Las estrellas poco masivas ($\lesssim 8 M_\odot$), tras agotar el hidrógeno del núcleo, se transforman en gigantes rojas, i.e. se expanden hasta alcanzar radios estelares de $\sim 1000 R_\odot$ y disminuyen su

temperatura superficial hasta 2000-3000 K. La atmósfera estelar se vuelve suficientemente fría como para que el gas se encuentre esencialmente en forma molecular. Además, con temperaturas de unos pocos miles de K y densidades en exceso de $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, la composición del gas en la atmósfera estelar está en equilibrio químico. Esto es bastante inusual en astrofísica molecular, ya que en el medio interestelar la composición del gas está, por regla general, muy alejada del equilibrio químico. Las atmósferas de este tipo de estrellas frías son, junto con las atmósferas planetarias, una de las pocas regiones en que las abundancias moleculares están, en buena parte, determinadas por el equilibrio químico. Dependiendo de si la estrella gigante roja es rica en oxígeno (i.e. $[\text{C}]/[\text{O}] < 1$, de acuerdo con las abundancias cósmicas de C y O) o rica en carbono (i.e. $[\text{C}]/[\text{O}] > 1$, en estrellas que han sufrido un importante proceso de dragado, ver Cap. 2), la composición química en la atmósfera estelar será completamente diferente. La gran estabilidad de la molécula CO hace que ésta atrape todo el reactivo limitante, ya sea oxígeno o carbono, de modo que el reactivo en exceso forma, bien moléculas oxigenadas (e.g. H_2O , SiO , SO), en estrellas ricas en oxígeno, o bien moléculas carbonadas (e.g. C_2H_2 , HCN , CS), en estrellas ricas en carbono (Tsuji 1973).

Las estrellas gigantes rojas, en la fase más evolucionada conocida como AGB (*Asymptotic Giant Branch*, ver Cap. 2), desarrollan vientos estelares que transportan el material molecular de la superficie estelar hacia el exterior con velocidades del orden de $\sim 10 \text{ km s}^{-1}$. Esto da lugar a una envoltura molecular en torno a la estrella que se extiende desde la atmósfera estelar, caliente y densa, hasta distancias de miles de radios estelares, en donde las condiciones son las típicas del medio interestelar, i.e. temperaturas de 10 K y densidades de unas pocas partículas por centímetro cúbico. En su viaje hacia el exterior el gas se ve sometido a diferentes procesos (e.g. Lafont et al. 1982). A una cierta distancia de la estrella en que la temperatura disminuye por debajo de unos 1000 K, los elementos con mayor carácter refractario comienzan a condensar en forma de pequeños granos de polvo, los cuales se incorporan a la envoltura en expansión. En las regiones algo más externas la caída de la densidad hace que el gas comience a estar expuesto a la radiación ultravioleta interestelar, de modo que las moléculas son fotodisociadas. Los radicales formados aún tienen tiempo de participar en diversas reacciones químicas por lo que se forman nuevas especies químicas. Por fin, en las zonas más externas todas las moléculas son destruidas por la radiación ultravioleta interestelar y únicamente permanecen sin ser destruidos los granos de polvo. El proceso de pérdida de masa asociado a esta etapa evolutiva es uno de los principales mecanismos con que se recicla de materia el medio interestelar (Knapp & Morris 1985). De hecho, los granos de polvo, presentes de manera ubicua en el medio interestelar, son muy probablemente sintetizados en las envolturas circunestelares en torno a este tipo de estrellas evolucionadas (Gehrz 1989).

La baja temperatura superficial de las estrellas AGB hace que estas tengan su máximo de emisión a una longitud de onda de 1-2 μm . No obstante, al estar rodeada de una densa envoltura de gas y polvo, la estrella generalmente no es visible ya que la radiación estelar se ve fuertemente procesada por la densa envoltura de polvo, que lleva el máximo de emisión a mayores longitudes de onda, en torno a 10 μm . Por tanto, estos objetos se observan principalmente en el rango del infrarrojo medio, aunque el material molecular de la envoltura se observa preferentemente mediante transiciones de rotación en el rango de las ondas de radio. La observación de moléculas permite, por una parte caracterizar la variedad de moléculas presentes en la envoltura y estimar sus abundancias, y por otra parte determinar algunos parámetros críticos como son la tasa de pérdida de masa y la velocidad de expansión. Las envolturas circunestelares presentan además un gran interés desde un punto de vista puramente químico. La formación de moléculas en estos objetos se presta especialmente bien a la aplicación de

modelos químicos, ya que algunos de los parámetros que intervienen en los modelos están suficientemente bien restringidos (Millar & Herbst 1994; Glassgold 1996). Por un parte, las abundancias iniciales en la atmósfera estelar pueden determinarse de manera bastante fiable (mediante la aplicación del equilibrio químico) y por otra parte la estructura de la envoltura es relativamente simple: la geometría es aproximadamente esférica, la densidad cae con el radio al cuadrado, y la temperatura disminuye en las zonas más externas de forma aproximadamente adiabática. Así, el estudio de la química en envolturas circunestelares posee el valor añadido de poder aportar fuertes restricciones sobre la química interestelar.

A pesar del buen conocimiento actual sobre la física y química de las envolturas circunestelares en torno a estrellas AGB, existen aún muchos interrogantes acerca de estos objetos. Algunos de ellos tienen que ver con los procesos que ocurren en las regiones más internas de las envolturas. La existencia de pulsaciones estelares, asociadas a la fase AGB, hace que la formación de vientos estelares pueda verse favorecida (Willson 2000), y al mismo tiempo puede dar lugar a la formación de choques, los cuales alteran las condiciones físicas del gas y, por tanto, afectan también a las abundancias moleculares (Cherchneff 2006). En las zonas internas también tiene lugar el proceso de formación de granos de polvo a partir de especies en fase gas (Gail et al. 1984). Estos fenómenos han sido objeto de estudios teóricos, aunque están particularmente mal estudiados desde un punto de vista observacional debido a la dificultad de observar las regiones más internas. La elevada resolución angular de *ALMA* aportará seguramente una mejor comprensión de los procesos que subyacen en las zonas más internas de las envolturas circunestelares. Existen también interesantes fenómenos que ocurren en las regiones más externas y para los cuales aún no existe una explicación satisfactoria. Un ejemplo de ellos es la presencia de vapor de agua en la envoltura circunestelar rica en carbono IRC +10216 (Melnick et al. 2001), objeto sobre el que justamente versa esta tesis.

En las últimas etapas de su vida, las estrellas gigantes rojas evolucionan finalmente hacia enanas blancas, las cuales tienen tamaños comparables al de La Tierra y temperaturas superficiales elevadas, entre 8000 y 40,000 K (Eisenstein et al. 2006). El proceso de pérdida de masa se detiene y la envoltura circunestelar se desprende de la estrella dando lugar a lo que se conoce como una nebulosa planetaria (*Planetary Nebula*; PN). El término *nebulosa planetaria*, acuñado originalmente por William Herschel para designar a ciertas nebulosas que guardaban un cierto parecido con los planetas (Herschel 1785), se mantiene hoy en día a pesar de que estos objetos no tienen ninguna relación con la existencia de planetas, sino más bien con la presencia de nebulosas en torno a estrellas moribundas. La estructura física y química de las nebulosas planetarias viene en gran medida dada por la presencia de una estrella central muy caliente. La nebulosa, que durante la fase AGB era únicamente iluminada en las zonas más externas por la radiación ultravioleta interestelar, recibe ahora un intenso campo ultravioleta que emana de la estrella central. En las regiones más cercanas a la enana blanca, existe por tanto una región HII en que el gas está ionizado. Si la densidad de la nebulosa y la cantidad de polvo son suficientemente elevadas, aún es posible que a una cierta distancia de la estrella el gas comience a estar protegido del campo ultravioleta estelar, de modo que la presencia de moléculas es posible. Así, el espectro de las nebulosas planetarias contiene tanto líneas que emanan de gas ionizado (e.g. HeII, OIII, líneas de recombinación de H; Pottasch 1984) como líneas que trazan gas molecular (e.g. H₂, CO, OH, HCN; Huggins 1993). Además, el espectro infrarrojo de las nebulosas planetarias muestra la presencia de bandas infrarrojas asignadas a PAHs (las llamadas UIBs), las cuales no se observan en la fase anterior de AGB (e.g. Kwok 2004). La aparición de un intenso campo ultravioleta, al pasar de la fase AGB a la de PN, resulta clave

para la excitación de los PAHs. No obstante, aún no está claro si el campo ultravioleta, aparte de excitar a los PAHs, juega un rol en la síntesis de estas moléculas orgánicas complejas.

La transición desde la fase AGB hasta la fase de nebulosa planetaria ocurre de manera muy rápida (en unos 10^3 años). No obstante, aún es posible identificar algunos objetos que se encuentran en una fase intermedia, conocida como nebulosa proto-planetaria o nebulosa preplanetaria (*Proto-planetary Nebula* o *Preplanetary Nebula*; PPN). Las nebulosas proto-planetarias muestran características intermedias entre las de fase AGB y fase PN (Kwok 1993). Esto es, aún mantienen una envoltura de gas y polvo con un alto contenido molecular aunque, por otra parte, los efectos del campo ultravioleta de la estrella central comienzan a ser visibles, e.g. existe una importante cantidad de gas ionizado y aparecen en su espectro bandas infrarrojas asignadas a PAHs y a moléculas aromáticas como el benceno, observado en la nebulosa proto-planetaria rica en carbono CRL 618 (Cernicharo et al. 2001). Además, un distintivo de la fase PPN es la aparición de vientos con velocidades de cientos de km s^{-1} , i.e. mucho más rápidos que los típicos durante la fase AGB, los cuales se observan frecuentemente en nebulosas planetarias y parecen estar ligados a la drástica compresión de la estrella central, que pasa de gigante roja a enana blanca (Kwok 2000).

La presencia de material molecular es también común en las últimas etapas de la vida de estrellas masivas ($> 8 M_{\odot}$). Las denominadas supergigantes rojas e hipergigantes amarillas son estrellas masivas que se encuentran en un estado evolucionado y que, al igual que las estrellas AGB, experimentan fuertes procesos de pérdida de masa que dan lugar a densas envolturas circunestelares. La química en estas regiones es similar a la encontrada en las envolturas circunestelares de estrellas AGB, según demuestran las observaciones de las envolturas circunestelares en torno a la supergigante roja VY Canis Majoris (Ziurys et al. 2007) y a las hipergigantes amarillas IRC +10420 y AFGL 2343 (Quintana-Lacaci et al. 2007). Las envolturas alrededor de estrellas extremadamente masivas como η Carinae ($M_{\star} \sim 100 M_{\odot}$) son lugares aparentemente hostiles para la existencia de moléculas debido al intenso campo ultravioleta al que está sometida la envoltura. No obstante, en ciertas regiones suficientemente protegidas aún es posible la formación y supervivencia de especies como H_2 , CH, y OH (Verner et al. 2005). Del mismo modo, en el material expulsado tras la explosión de una supernova es posible la formación de moléculas como CO, a pesar del intenso campo de radiación muy energética a que está sometido el remanente de supernova (Petuchowski et al. 1989).

1.3 Comentarios finales y Literatura específica

En este capítulo hemos visto como desde que Jansky detectara por primera vez ondas de radio de origen extraterrestre, la astrofísica molecular ha venido a aportar una nueva visión del Cosmos. Las moléculas están presentes de manera ubicua en el Universo, desde las edades más tempranas de éste, cuando aún no se habían formado las primeras estrellas, hasta la época actual en que son un importante constituyente del medio interestelar y un ingrediente esencial para el origen y desarrollo de la vida en planetas como La Tierra. Las nubes de gas molecular constituyen las regiones más densas del medio interestelar, aquellas en las que tiene lugar la formación de estrellas y sistemas planetarios, pero también aquellas relacionadas con las últimas fases evolutivas de las estrellas. La observación de moléculas en el espacio aporta, por tanto, una gran cantidad de información sobre los múltiples procesos que tienen lugar durante las distintas fases de la evolución estelar. En la Fig. 1.14 se muestra un esquema que viene a resumir los

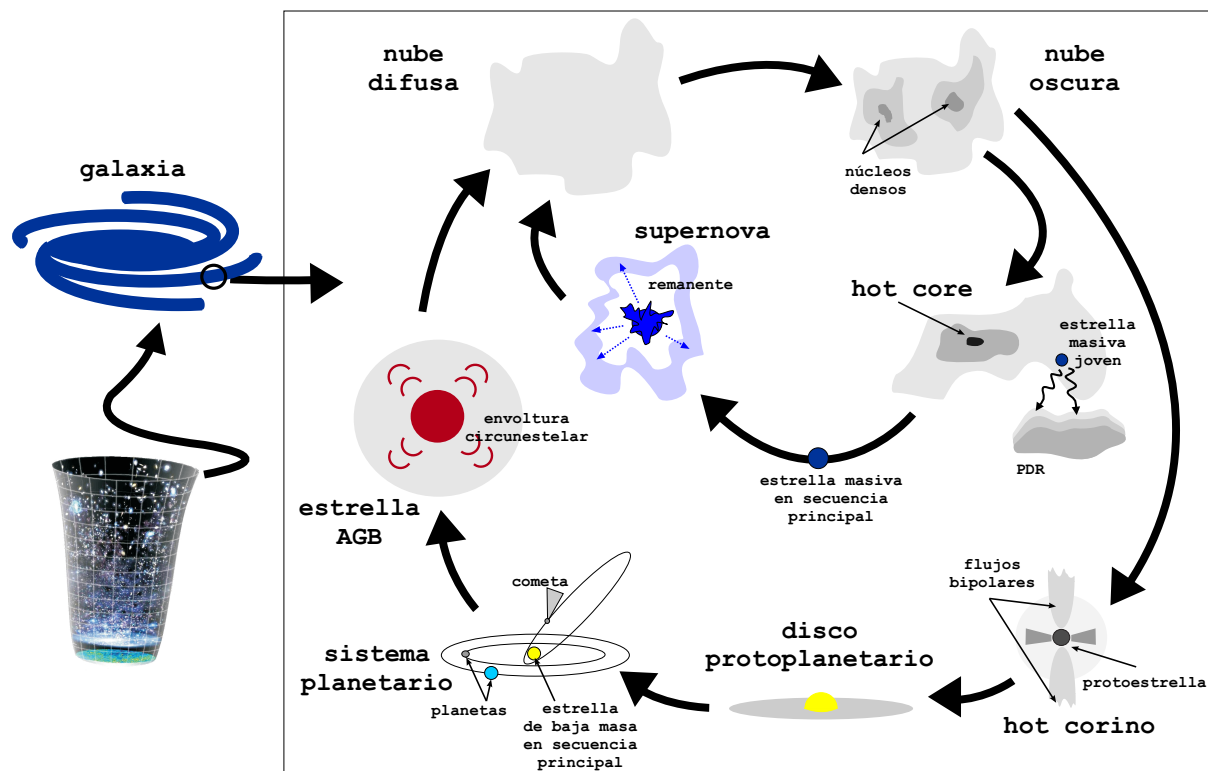


FIGURA 1.14: Esquema de las diferentes regiones que componen el Universo Molecular, desde las edades tempranas del Universo hasta las galaxias presentes en la época actual. El recuadro muestra las distintas regiones que componen el ciclo de vida de las estrellas.

principales tipos de regiones tratados en la sección anterior, los cuales pueden ser estudiados, en algunos casos de manera exclusiva, mediante la observación de moléculas. La astrofísica molecular abarca desde las épocas más remotas de la vida del Universo hasta las galaxias presentes en la actualidad. En cada galaxia existen distintas regiones que componen el ciclo de vida de las estrellas. Están las nubes difusas cuyo colapso da lugar a las nubes oscuras, en las que posteriormente tendrá lugar el proceso de formación estelar. Las estrellas masivas se forman en los llamados *hot cores* y terminan su vida como supernovas, las cuales devuelven el material estelar al medio interestelar. La formación de estrellas de baja masa ocurre en objetos como los llamados *hot corinos*, los cuales darán lugar a discos protoplanetarios y posteriormente a sistemas planetarios como el Sistema Solar. Las estrellas de baja masa terminan su vida como gigantes rojas, representadas por la fase AGB en la que se forman envolturas circunestelares mediante las cuales se expulsan grandes cantidades de materia al medio interestelar. En lo que resta de tesis nos ocuparemos justamente del contenido molecular en estas envolturas circunestelares. En concreto, el objeto al que está dedicada la tesis, IRC +10216, es uno de los prototipos de envoltura circunestelar de estrella AGB.

Durante la redacción de este capítulo han sido consultadas diversas fuentes, las cuales tratan de manera más exhaustiva y detallada las distintas áreas que de manera conjunta vienen a constituir el campo de la astrofísica molecular. Aunque parte de la bibliografía utilizada ha sido citada a lo largo del capítulo, a continuación detallamos las diversas fuentes que pueden consultarse en caso de que el lector desee profundizar en alguna de las áreas cubiertas.

Acerca de los orígenes de la radioastronomía pueden consultarse, además de los artículos originales de Jansky y Reber (Jansky 1933; Jansky 1935; Reber 1944), los artículos escritos por

John Kraus en la revista *Cosmic Search* (Iss. 12, p. 8; Iss. 13, p. 14)³, y el Cap. 1 del libro *Radio Astronomy*, escrito por John D. Kraus (1986, 2nd edition, Cygnus-Quasar Books). La época en que se descubrieron las primeras moléculas interestelares y en la que comenzó el área de la química interestelar está recogida en varios artículos publicados durante la década de los 70, e.g. Buhl (1971), Buhl & Ponnampertuma (1971), Rank et al. (1971), Zuckerman & Palmer (1974), Winnewiser (1975), Watson (1976), Thaddeus (1977), y Townes (1977).

Sobre las propiedades generales del medio interestelar puede consultarse Ferrière (2001) y Cox (2005), además de los libros *Physics and Chemistry of the Interstellar Medium* escrito por Sun Kwok (2007, University Science Books) y *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium* escrito por Alexander Tielens (2005, Cambridge University Press).

La Astrofísica Molecular o Astroquímica, como rama de la Astronomía, ha sido objeto de algunas revisiones como por ejemplo Winnewiser & Herbst (1993), Williams (1998), y Fraser et al. (2002). El libro *Astrochemistry* escrito por Andrew M. Shaw (2006, John Wiley & Sons) trata extensivamente el tema y sitúa a la astroquímica entre la astronomía y la astrobiología. La química interestelar, entendida como el conjunto de reacciones responsables de la formación molecular en el medio interestelar, está ampliamente tratada en el libro *Interstellar Chemistry* escrito por W. W. Duley & D. A. Williams (1984, Academic Press Inc.), además de en artículos más recientes como Herbst (1990, 1995, 2001), Smith (2006), y Klemperer (2006). Cuestiones más específicas como el fraccionamiento isotópico del deuterio ha sido revisado por Millar (2005). Acerca de la presencia de moléculas en el medio interestelar y circunestelar, las páginas web *The Astrochymist*⁴ y *Cologne Database for Molecular Spectroscopy*⁵ son uno de los pocos lugares que mantienen una lista actualizada y documentada de las moléculas que han sido descubiertas de forma inequívoca en el espacio. Algunas moléculas han sido objeto de revisiones específicas, dada su importancia. Por ejemplo, H₂ ha sido tratado por Field et al. (1966) y Shull & Beckwith (1982), H₂O por Cernicharo & Crovisier (2005), NH₃ por Ho & Townes (1983) y Walmsley & Ungerechts (1983), H₃⁺ por Geballe (2000) y Oka (2006), y las moléculas carbonadas por Thaddeus & McCarthy (2001). Además, la observación de UIBs y DIBs proporciona evidencias sobre la existencia en el medio interestelar de moléculas de gran tamaño, aunque éstas aún no hayan sido identificadas de manera inequívoca (Williams 2003). El tema de las DIBs ha sido revisado por Herbig (1995) y Sarre (2006), el de PAHs como responsables de las UIBs ha sido tratado por Allamandola et al. (1989) y más recientemente por Tielens (2008) y Salama (2008); ambas, DIBs y UIBs, han sido tratados en el marco de las nubes difusas por Snow & McCall (2006), y por van Dishoeck (2008) en un contexto de química orgánica en el espacio.

El tema de las moléculas en el universo primitivo ha sido revisado por Dalgarno (2006a), por Françoise Combes bajo el título *Molecules in galaxies at all redshifts*, publicado en el libro *The Cold Universe* (2002, Saas-Fee Advanced Course 32, Springer), mientras que el gas molecular a alto *redshift* ha sido recientemente revisado por Solomon & Vanden Bout (2005). El contenido molecular en galaxias está tratado de forma general por Omont (2007), mientras que García-Burillo et al. (2006) revisa la diferenciación química entre distintos tipos de galaxias. La presencia de moléculas en nubes difusas ha sido revisada por Snow & McCall (2006), mientras que la química asociada a nubes oscuras también ha sido objeto de revisión recientemente (Bergin & Tafalla 2007). La evolución química en regiones de formación estelar ha sido tratada de manera genérica por van Dishoeck & Blake (1998), mientras que la química

³Disponibles en la página web <http://www.bigear.org/CSMO/HTML/CSIntro.htm>

⁴http://www.astrochymist.org/astrochymist_mole.html

⁵<http://www.astro.uni-koeln.de/site/vorhersagen/molecules/>

en las regiones de formación de estrellas de baja masa (*hot corinos* y discos protoplanetarios) ha sido revisada por van Dishoeck (2006), Ceccarelli et al. (2007), y Bergin et al. (2007). La química asociada a los flujos bipolares en protoestrellas ha sido objeto de una revisión por parte de Bachiller (1996), mientras aquella asociada a las regiones de fotodisociación está tratada por Hollenbach & Tielens (1997). En lo que respecta a los sistemas planetarios, la presencia de H₂O en los diversos cuerpos del Sistema Solar ha sido recientemente tratada por Encrenaz (2008). La relación entre la existencia de moléculas orgánicas en el medio interestelar y en el Sistema Solar ha sido revisada por Ehrenfreund & Charnley (2000). La química atmosférica de los planetas del Sistema Solar está tratada por Maarten Roos-Serote en el Cap. 6 del libro *Astrobiology* (Ehrenfreund et al. 2004) y por Bertaux et al. (2007), mientras que la posible caracterización de planetas extrasolares habitables mediante la observación de moléculas en su espectro ha sido recientemente tratada por Arnold (2008) y Selsis et al. (2008). Respecto a la composición química de cometas se pueden ver los artículos de Crovisier & Bockelée-Morvan (1999) y Charnley & Rodgers (2008). Por último, en lo que respecta a las últimas fases evolutivas de las estrellas, la química en envolturas circunestelares de estrellas AGB ha sido revisada por Zuckerman (1980), Glassgold (1996), Habing (1996), Olofsson (1996a,b), y Ziurys (2006, 2008), y se encuentra además revisada en el libro *Asymptotic giant branch stars* (Habing & Olofsson 2004). Las nebulosas proto-planetarias han sido tratadas por Kwok (1993), las nebulosas planetarias están extensivamente tratadas en los libros escritos por Stuart R. Pottasch y Sun Kwok (Pottasch 1984; Kwok 2000), y las hipergigantes amarillas han sido revisadas por de Jager (1998).

Capítulo 2

Envolturas circunestelares en estrellas AGB

El objeto de estudio de esta tesis, IRC +10216, consiste en una envoltura circunestelar localizada en torno a una estrella AGB rica en carbono. En este capítulo trataremos el tema de las estrellas AGB en un contexto de evolución estelar. Introduciremos los conceptos de estrella AGB rica en carbono y estrella AGB rica en oxígeno, y atenderemos a muestras estadísticas para saber cuán abundantes son las estrellas ricas en carbono, en comparación con las estrellas ricas en oxígeno, y cuáles son las diferencias más significativas entre ambas. Posteriormente nos centraremos en los procesos que tienen lugar en las envolturas circunestelares en torno a estrellas AGB, y por último introduciremos los antecedentes sobre IRC +10216, la fuente que protagonizará la mayor parte de esta tesis.

2.1 Evolución estelar: la fase AGB

La fase de estrella AGB supone un período concreto de la fase más genérica de gigante roja, una de las últimas etapas en la vida de las estrellas. En base a la relación de abundancias elementales de carbono y oxígeno en la superficie de la estrella, se pueden diferenciar entre estrellas ricas en oxígeno (i.e. $[C]/[O] < 1$) y estrellas ricas en carbono (i.e. $[C]/[O] > 1$). La mayor parte de regiones en astrofísica son ricas en oxígeno, ya que la abundancia cósmica del oxígeno es mayor que la del carbono (Asplund et al. 2005). Excepcionalmente, en la superficie de estrellas en fase AGB, la relación $[C]/[O]$ puede alterarse y llegar a ser mayor que 1. Esto es debido a los procesos de dragado asociados a esta fase evolutiva, mediante los cuales material procesado en el interior de la estrella puede salir a la superficie de ésta. La relación $[C]/[O]$ tiene fuertes implicaciones para la química ya que el tipo de moléculas formadas en un gas rico en oxígeno es completamente diferente de las formadas en un gas rico en carbono (ver Cap. 3). En el caso de la envoltura circunestelar IRC +10216, la gigante roja central es una estrella AGB rica en carbono. Para situar a este tipo de objetos en un contexto evolutivo vamos a repasar las principales etapas por la que atraviesa una estrella al final de su vida.

Entre los principios físicos más importantes que rigen la vida de una estrella podemos mencionar los siguientes (e.g. Chiosi et al. 1992): (1) El equilibrio hidrostático, en el que la fuerza de gravedad (que hace colapsar la materia hacia el centro de la estrella) se iguala con la fuerza debida a la presión (que tiende a expandir la materia hacia afuera). (2) La existencia de una secuencia de reacciones nucleares en la que se van sintetizando núcleos cada vez más pesados. Primero ocurre la fusión de H para dar He, luego la transformación de He en C, el cual a su vez se transforma en N y O, y por último diversas reacciones que generan núcleos más pesados hasta llegar al Fe. Cada reacción libera una cierta cantidad de energía y además tiene una temperatura umbral a partir de la cual es viable, la cual está directamente relacionada con la cantidad de masa en el núcleo ya que la temperatura se alcanza mediante la energía gravitacional desprendida al colapsar esta masa. (3) El transporte de la energía producida por las reacciones nucleares desde el centro de la estrella hasta la superficie. La energía es transportada bien por transporte radiativo (mediante fotones) o bien por convección

(a través de movimientos macroscópicos de masa caliente y densa hacia zonas menos calientes y densas). De modo general, operará el transporte radiativo siempre que la opacidad existente en el interior de la estrella permita un ritmo de salida de energía igual o superior al ritmo de producción, mientras que dominará la convección cuando esto no sea así.

Las estrellas pasan la mayor parte de su vida en lo que se conoce como secuencia principal, fase en la que quemar hidrógeno para dar helio bien mediante la cadena protón-protón (para estrellas de masa solar o menor) o bien mediante el ciclo CNO (para estrellas de masa mayor que $\sim 1 M_{\odot}$). Una vez acabada esta fase, las estrellas evolucionan de manera distinta según la masa inicial con que entraron en la secuencia principal. Existen varios valores umbrales para la masa inicial M_{\star} que delimitan comportamientos distintos. En base a ellos las estrellas se clasifican en: de baja masa ($M_{\star} < M_{\text{HeF}}$), de masa intermedia ($M_{\text{HeF}} < M_{\star} < M_{\text{up}}$) y masivas ($M_{\star} > M_{\text{up}}$), donde $M_{\text{HeF}} = 1.8\text{-}2.2 M_{\odot}$ y $M_{\text{up}} = 7\text{-}9 M_{\odot}$. Las estrellas con masa inferior a M_{HeF} , después de abandonar la secuencia principal desarrollan un núcleo de He degenerado electrónicamente que, tras alcanzar una masa crítica, inicia la combustión de helio (*flash* de helio) en condiciones de degeneración electrónica. Las estrellas con masa inicial mayor que M_{HeF} quemar helio en condiciones de no degeneración electrónica en su núcleo. El límite de M_{up} delimita comportamientos distintos en cuanto a lo que ocurre cuando el helio se agota como combustible en el núcleo. Si $M_{\star} < M_{\text{up}}$, una vez acabado el He en el núcleo, éste queda como núcleo de C/O degenerado mientras la fuente de energía pasa a ser la combustión de He en una capa alrededor del núcleo. El final de la estrella consistirá en bien expulsión de la envoltura de hidrógeno y formación de una enana blanca o bien combustión de carbono y deflagración en un núcleo altamente degenerado una vez haya crecido por encima del límite de Chandrasekhar ($1.4 M_{\odot}$). Si $M_{\star} > M_{\text{up}}$ el carbono combustiona en el núcleo de manera no violenta mediante una secuencia de reacciones nucleares hasta formar un núcleo de hierro, que mediante colapso da lugar a una explosión en forma de supernova. Las estrellas AGB ricas en carbono observadas tienen una masa inicial estimada siempre menor que M_{up} , esto es, únicamente estrellas de masa baja o intermedia podrán dar lugar a estrellas AGB ricas en carbono. Por esta razón nos centraremos en la evolución de estrellas con una masa inicial menor que M_{up} .

Para seguir el proceso de evolución estelar atenderemos al diagrama Hertzsprung-Russell (HR), en el cual estrellas en distintos estados evolutivos ocupan posiciones distintas. En la Fig. 2.1 se muestra la traza evolutiva de una estrella de masa inicial solar, junto con esquemas que representan la estructura de la estrella en cada fase evolutiva. Para una descripción más detallada se puede consultar la revisión sobre evolución estelar general de Chiosi et al. (1992), así como las revisiones acerca de las últimas fases evolutivas de Iben & Renzini (1983), Busso et al. (1999), Herwig (2005), y el Cap. 2 del libro *Asymptotic giant branch stars* (Habing & Olofsson 2004).

Durante la fase de secuencia principal (fase 1 en Fig. 2.1) las estrellas mantienen una situación estable en la que la energía producida por la fusión de hidrógeno en el núcleo puede ser transportada hasta la superficie sin alterar de forma brusca la estructura de la estrella. El tiempo de vida en la secuencia principal decrece fuertemente al incrementarse la masa inicial, yendo desde 10,000 millones de años para una estrella de masa solar hasta unos pocos cientos de millones de años para estrellas de masa próxima a M_{up} . Esta situación estable cambia cuando se agota el hidrógeno en el núcleo. El cese de las reacciones nucleares en el centro de la estrella da lugar a una caída en la presión con lo que ésta sufre un colapso hasta que se alcanza de nuevo una situación de equilibrio hidrostático. La energía gravitacional liberada incrementa la temperatura en las capas inmediatamente exteriores al núcleo permitiendo que se quemar H en

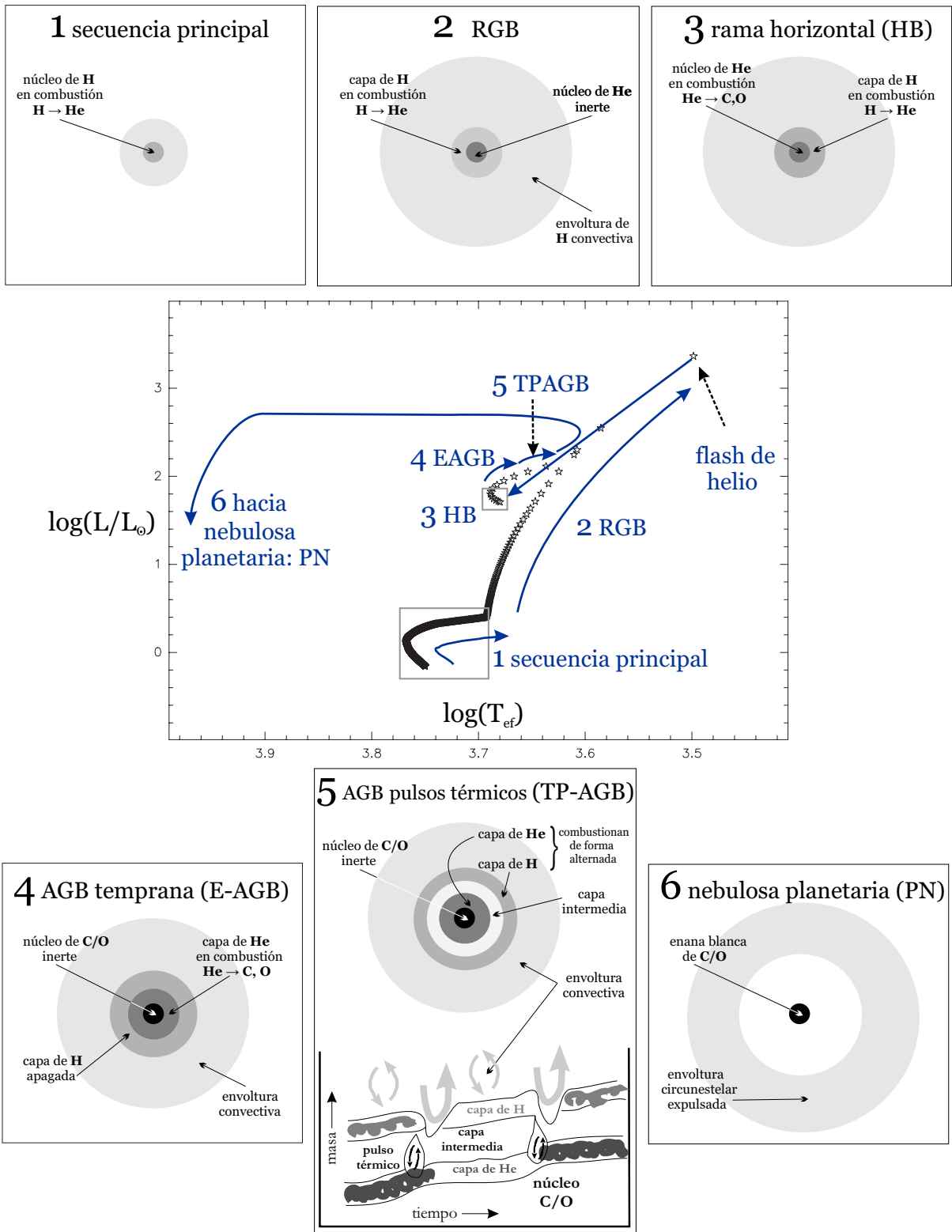


FIGURA 2.1: Diagrama Hertzsprung-Russell en que se recogen las diferentes posiciones de una estrella de masa solar durante su vida. La traza de la estrella en el diagrama HR ha sido calculada con *Digital Demo Room, Stellar Structure and Evolution Simulator* (<http://rainman.astro.uiuc.edu/ddr/stellar/>). Se muestran, además, esquemas de la estructura de la estrella en cada una de las fases evolutivas: (1) secuencia principal; (2) rama de las gigantes rojas (RGB); (3) rama horizontal (HB); (4) y (5) rama asintótica de las gigantes, temprana y con pulsos térmicos (E-AGB y TP-AGB); y (6) fase de nebulosa planetaria (PN).

ellas a un ritmo superior al de secuencia principal. La estrella readapta su estructura a la nueva situación expandiendo su radio hasta dimensiones de gigante roja (incremento en 2-3 órdenes de magnitud). La causa de tan notable expansión tiene que ver con el transporte de la energía producida por la capa de H en combustión, con la incapacidad de transportarla radiativamente y por lo tanto con el comportamiento de la opacidad en el interior de la estrella. Aún no está claro el fenómeno físico responsable de la transformación de una estrella en gigante roja aunque numerosas contribuciones al problema han sido aportadas (ver Sec. 2.2 de Chiosi et al. 1992). La estructura de la estrella en esta nueva situación es la siguiente: núcleo de He inerte, capa de H en combustión en torno al núcleo, y una envoltura fría de hidrógeno que transporta la energía hacia la superficie mediante convección. La energía liberada en esta fase es superior a la liberada en secuencia principal por lo que la luminosidad aumenta. Por otro lado el incremento en el radio conlleva una reducción en la temperatura superficial (temperatura efectiva). En el diagrama HR se aprecia la nueva trayectoria de la estrella subiendo la rama de las gigantes rojas (*Red Giant Branch*; RGB; fase 2 en Fig. 2.1). Además de la alteración en la estructura de la estrella, otro proceso interesante puede tener lugar durante esta fase. La envoltura convectiva de hidrógeno puede extenderse hacia dentro y alcanzar zonas que han experimentado procesamiento de material, con lo que éste puede ser llevado a la superficie (primer dragado). Este proceso puede alterar la composición elemental en la superficie, que hasta este momento era básicamente la misma que la de la nube a partir de la cual se formó la estrella. Las principales alteraciones durante esta fase son una reducción de $\sim 30\%$ en la abundancia de ^{12}C , y una disminución en la relación $[^{12}\text{C}]/[^{13}\text{C}]$, la cual se sitúa en torno a $\sim 20-30$. La abundancia de ^{14}N se incrementa en un factor ~ 2 , mientras que la abundancia de ^{16}O prácticamente no varía (Iben & Renzini 1983; Busso et al. 1999). La duración de esta fase varía entre unos 1000 millones de años para una estrella de masa solar y algunas decenas de millones de años para aquellas con una masa en torno a $\sim M_{\text{up}}$.

Durante la fase RGB la capa de hidrógeno en combustión continúa alimentando con He al núcleo, con el consiguiente calentamiento debido al desprendimiento de energía gravitacional. El incremento en masa del núcleo desemboca en la combustión de helio (*flash* de helio), la cual ocurre en un núcleo degenerado electrónicamente para estrellas con masa $< M_{\text{HeF}}$ mientras que si $M_{\star} > M_{\text{HeF}}$ el He combustiona en un núcleo no degenerado cuando éste ha alcanzado una temperatura de 10^8 K y una densidad de 10^4 g cm $^{-3}$. El helio combustiona mediante la secuencia de reacciones nucleares triple- α , en que se produce ^{12}C , el cual por fusión con un núcleo de ^4He genera oxígeno mediante la reacción $[^{12}\text{C}(\alpha,\gamma)^{16}\text{O}]$. La estrella se sitúa ahora en la rama horizontal (*Horizontal Branch*; HB) en el diagrama HR (fase 3 en Fig. 2.1), y consta de un núcleo de He en combustión que va enriqueciéndose en C y O, y una capa exterior al núcleo que quema hidrógeno a un ritmo similar al de secuencia principal. La velocidad a la que combustiona el He determina la duración de esta fase, que resulta ser de un 20-30 % del tiempo en secuencia principal.

Al agotarse el helio en el núcleo, la nueva situación de la estrella pasa a ser: núcleo de C/O inerte, capa de helio exterior al núcleo en combustión y envoltura externa de hidrógeno en la que de momento no se produce combustión. La energía liberada por el colapso del núcleo inerte y por la combustión del helio provocan un aumento de la luminosidad y un desplazamiento en el diagrama HR que para estrellas de baja masa se aproxima asintóticamente a la trayectoria que describiera la estrella durante su fase RGB, por lo cual es conocida como rama asintótica de las gigantes rojas (*Asymptotic Giant Branch*; AGB). Durante esta etapa cabe diferenciar dos fases: AGB temprana (*Early Asymptotic Giant Branch*; E-AGB) y AGB con pulsos térmicos (*Thermally Pulsing Asymptotic Giant Branch*; TP-AGB). Durante la fase E-AGB (fase 4 en

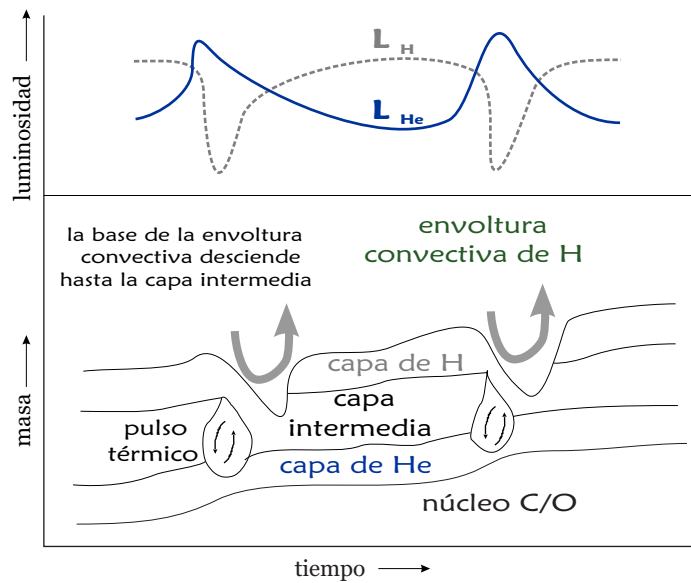


FIGURA 2.2: Esquema de la estructura interna de una estrella TP-AGB en función del tiempo. Abajo se muestra un esquema del proceso de mezcla que ocurre entre la capa de He y la capa intermedia (pulso térmico) así como del proceso de mezcla que ocurre al bajar la base de la envoltura convectiva hasta zonas donde ha ocurrido la combustión de He. Arriba se muestra la evolución de la luminosidad debida a la combustión de He en la capa de He (L_{He}) y la debida a la combustión de H en la capa de H (L_H). Adaptado a partir de la Fig. 5 de Busso et al. (1999) y la Fig. 2 de Iben & Renzini (1983).

Fig. 2.1) la única fuente de energía es la combustión de He, mientras para estrellas más masivas que un cierto valor umbral ($\sim 4.6 M_{\odot}$ según Iben & Renzini 1983) la envoltura convectiva de hidrógeno puede bajar hasta zonas que han sido procesadas mediante el ciclo CNO, llevando a la superficie material recién procesado, principalmente ${}^4\text{He}$ y ${}^{14}\text{N}$ (segundo dragado). El comienzo de la fase con pulsos térmicos TP-AGB (fase 5 en Fig. 2.1) viene dada por la activación de la combustión de H en una capa situada en la base de la envoltura de hidrógeno. En esta etapa se producirán los mayores cambios en la estructura de la estrella, uno de ellos de gran interés en lo que respecta a la formación de estrellas ricas en carbono. En esta fase se produce la salida de carbono procesado en el interior hacia la superficie de la estrella con un progresivo aumento en la relación $[C]/[O]$ pudiendo ésta llegar a ser mayor que 1.

El escenario físico propuesto por Iben & Renzini (1983) para esta fase TP-AGB es el siguiente: la estructura de la estrella por encima del núcleo inerte de C/O consiste en una capa de He y una capa de H, ambas separadas por una capa intermedia. La capa de H no es sino la base de la envoltura convectiva de hidrógeno que se extiende hasta la superficie de la estrella. La reactivación en la combustión de la capa de H, apagada durante la fase E-AGB, conlleva que las capas de He y de H comiencen a combustionar de forma alternada, con la aparición de un pulso térmico tras cada extinción en la combustión del He (ver Fig. 2.2). Esta situación se repite de forma cíclica hasta el final de esta fase. La secuencia de procesos que ocurren en cada ciclo es la siguiente:

- 1.- **Intervalo entre pulsos (capa de H en combustión).** Durante el 90 % del tiempo de un ciclo la capa de H está en combustión, mientras la capa de He permanece apagada. Durante este tiempo el He generado se va acumulando en las zonas más internas.

- 2.- **Pulso térmico (capa de He en combustión).** Conforme se incrementa la masa de He, la densidad y temperatura en la capa de He aumentan. La velocidad de producción de energía por la combustión de He (secuencia triple- α) comienza a crecer llegando, durante un corto

intervalo de tiempo (generación del pulso térmico), a ser mayor que la velocidad de transporte de energía por difusión radiativa a través de la capa intermedia. Entonces la capa intermedia pasa a ser convectiva mezclándose con material procesado en la capa de He. El exceso de energía provoca la expansión de las zonas cercanas a la capa de He en combustión (capa intermedia y capa de H) que se vuelven inestables frente a la convección. La capa de hidrógeno en combustión se ve empujada hacia el exterior enfriándose y apagándose. La convección desaparece en la capa intermedia mientras la capa de He combustiona a un ritmo decreciente conforme se va agotando el combustible de He. Por otra parte la capa de hidrógeno fría se contrae y vuelve a entrar en combustión relevando en la producción de energía a la de He, que va progresivamente apagándose.

De esta manera ocurren dos procesos de mezclado consecutivos: (1) mezcla de la capa de He con la capa intermedia, debido al proceso de convección en la capa intermedia ocasionado por el pico en producción de energía en la capa de He en combustión; y (2) mezcla de la capa intermedia con la capa de H, y posterior salida a la superficie de material a lo largo de la envoltura convectiva exterior de la estrella. El primer proceso es el responsable de que los productos de la combustión de helio se pongan en contacto con zonas más externas mientras el segundo hace posible que ese material llegue a la superficie de la estrella. Este proceso se conoce como tercer dragado (sería el segundo para estrellas con una masa menor que $\sim 4.6 M_{\odot}$).

Por lo tanto, el tercer dragado saca a la superficie productos de la combustión de He. El producto mayoritario de combustión de helio es ^{12}C (mediante la secuencia triple- α), por lo que tras sucesivos pulsos térmicos y episodios de dragado la estrella irá aumentando la relación de abundancias $[\text{C}]/[\text{O}]$ en la superficie convirtiéndose en una estrella rica en carbono. Aparte de la combustión de H y He, diversas reacciones nucleares pueden tener lugar durante esta fase. Por ejemplo, ^{12}C puede sufrir varias reacciones de transformación, una de ellas es la reacción $[^{12}\text{C}(\alpha,\gamma)^{16}\text{O}]$ que lo transforma en ^{16}O . No obstante, teniendo en cuenta las velocidades de estas reacciones nucleares, la cantidad de ^{16}O así producido sería un factor 2-3 menor que la de ^{12}C en el momento en que todo el He se ha agotado. Otras vías para transformar ^{12}C son las capturas protónicas para dar primero ^{13}C mediante $[^{12}\text{C}(\text{p},\gamma)^{13}\text{N}(\beta^+,\nu)^{13}\text{C}]$ y luego ^{14}N mediante $[^{13}\text{C}(\text{p},\gamma)^{14}\text{N}]$. Los modelos teóricos de nucleosíntesis en AGBs indican que para estrellas más masivas que un cierto valor umbral ($\sim 3 M_{\odot}$ según Iben & Renzini 1983), el mezclado de la capa de hidrógeno con la de He a través de la capa intermedia puede dar lugar a un flujo de protones suficientemente importante como para activar estas capturas protónicas, destruyendo ^{12}C y retrasando así el momento en que la estrella se convierte en una estrella rica en carbono. Otros procesos de nucleosíntesis importantes son los llamados procesos "lentos" de captura de neutrones (procesos *s*, por *slow*, en el argot científico en inglés). Éstos ocurren cuando existe un flujo de neutrones poco intenso. Entonces un núcleo va atrapando neutrones, y por tanto pasando a isótopos más pesados del mismo elemento, hasta que se forma un núcleo inestable, el cual tiene tiempo (antes de atrapar otro neutrón) para decaer por reacción β a un elemento distinto. Núcleos exóticos como ^{96}Zr y ^{99}Tc se producen de esta forma y su detección en la superficie de estrellas AGB es indicativa tanto de nucleosíntesis mediante captura lenta de neutrones como del fenómeno del tercer dragado (e.g. Herwig 2005).

El estudio teórico del proceso del tercer dragado conlleva multitud de dificultades, ya que la física que subyace es compleja y hace participar a fenómenos muy dispares: diversos tipos de reacciones nucleares para las que es necesario conocer sus velocidades de reacción; transporte de energía por radiación y convección para lo cual se requiere de un correcto conocimiento de la opacidad de los distintos núcleos a distintas temperaturas; alcance del proceso de mezclado, i.e. ¿qué fracción de masa procesada se mezcla en cada pulso térmico?, etc. De manera general, los modelos teóricos de AGBs predicen que tanto estrellas de baja masa como de masa intermedia

son susceptibles de sufrir el tercer dragado y por lo tanto de convertirse en estrellas ricas en carbono. Aun así, para estrellas de baja masa el proceso de mezclado de la envoltura convectiva de hidrógeno con la capa intermedia se predice poco eficiente (i.e. poco C sale a la superficie) mientras que para estrellas de masa intermedia los procesos de captura protónica serían más eficaces en destruir ^{12}C para dar ^{13}C y ^{14}N , retrasando la conversión en estrella rica en carbono y favoreciendo una relación $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ baja y una abundancia de ^{14}N elevada en la superficie de la estrella. Otro punto importante es la dependencia del proceso del tercer dragado con la metalicidad inicial de la estrella. La metalicidad puede afectar bastante a la manera en que se producen los procesos de mezcla y de nucleosíntesis. En general, para estrellas de metalicidad baja (i.e. poco C y O en la superficie) la conversión a estrella de carbono se produce antes ya que se requiere que una menor cantidad de C salga a la superficie para llegar a una relación de abundancias $[\text{C}]/[\text{O}] > 1$.

En el marco de la teoría AGB (Iben & Renzini 1983) la luminosidad máxima alcanzada por una estrella AGB durante el intervalo entre pulsos viene dada por la masa del núcleo degenerado de C/O (M_c) según la ecuación:

$$L_* = 5.925 \times 10^4 (M_c - 0.495) \quad (2.1)$$

donde L_* está expresada en L_\odot y M_c en M_\odot . El hecho de que la masa del núcleo de C/O no pueda exceder el límite dado por la masa de Chandrasekhar ($\sim 1.4 M_\odot$) implica que existe un límite superior para la luminosidad que una estrella AGB, en torno a $5.4 \times 10^4 L_\odot$.

2.2 Observaciones de estrellas AGB

Según hemos visto, dentro de la teoría de evolución estelar en la fase TP-AGB, las estrellas ricas en carbono se forman a partir de un cierto número de episodios de dragado en los que el carbono procesado a partir de la combustión de helio sale a la superficie de la estrella. En este sentido todas las estrellas ricas en carbono han pasado por una fase en que $[\text{C}]/[\text{O}] < 1$, seguida de otra etapa en que $[\text{C}]/[\text{O}] \sim 1$, hasta llegar a una situación en que $[\text{C}]/[\text{O}] > 1$. Las estrellas AGB, independientemente de su relación de abundancias $[\text{C}]/[\text{O}]$, son gigantes rojas, i.e. tienen un radio estelar de varias unidades astronómicas, una luminosidad muy elevada ($\sim 10^4 L_\odot$), y temperaturas superficiales relativamente bajas ($< 3000 \text{ K}$). A estas temperaturas, la materia se encuentra en un estado fundamentalmente molecular en la superficie de la estrella. Durante la fase AGB, las estrellas sufren fuertes procesos de pérdida de masa en forma de vientos estelares, lo que genera una envoltura circunestelar muy extendida a su alrededor compuesta por gas molecular y pequeñas partículas de polvo (con tamaños menores de $1 \mu\text{m}$). Dependiendo de la relación $[\text{C}]/[\text{O}]$, la naturaleza química de las moléculas y de los granos de polvo varía. Así, en estrellas ricas en carbono la mayor parte del oxígeno se encuentra en forma de CO y el carbono restante forma moléculas como C_2H_2 , HCN, o CS. Los granos de polvo están constituidos mayoritariamente por material carbonáceo junto con algunas otras especies minoritarias como SiC. Del mismo modo, en estrellas ricas en oxígeno la formación de CO con una gran abundancia atrapa la mayor parte del carbono disponible de modo que el oxígeno restante entra a formar parte de moléculas como H_2O , SiO, o SO, y de las partículas de polvo, principalmente silicatos (e.g. $\text{Mg}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{SiO}_4$, con $0 \leq x \leq 1$, en el caso de silicatos en forma de olivina).

Desde un punto de vista observacional, el estudio de estrellas AGB está limitado por la presencia de envolturas circunestelares más o menos densas que en muchas ocasiones ocultan a la estrella gigante roja central. Las estrellas AGB tienen temperaturas efectivas de 2000-3000

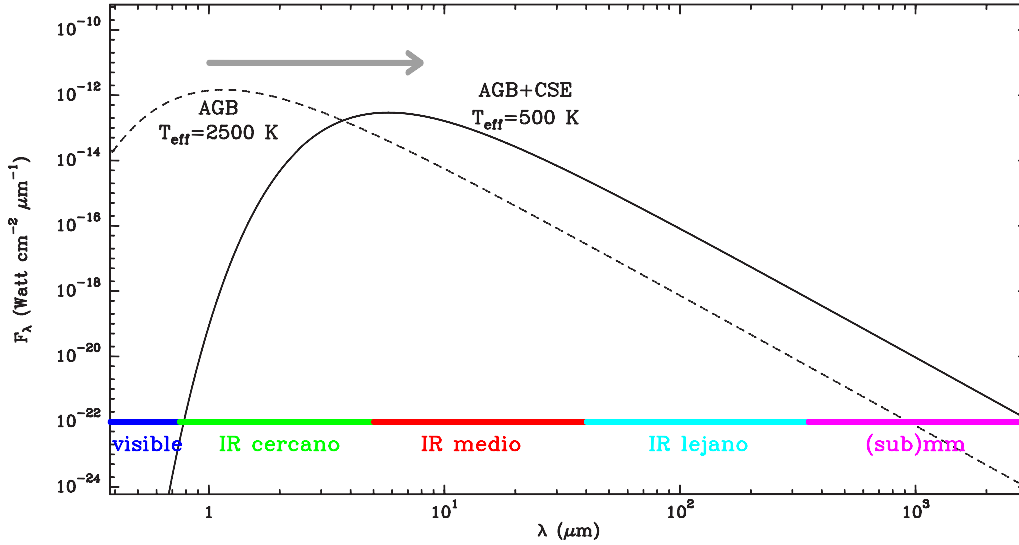


FIGURA 2.3: Espectro típico de una estrella AGB con (y sin) envoltura circunestelar. El espectro de la estrella AGB corresponde a un cuerpo negro con $T_{\text{eff}} = 2500$ K, $R_{\star} = 5 \times 10^{13}$ cm, situado a 150 parsecs de La Tierra. El espectro de la estrella AGB más la envoltura circunestelar (CSE) corresponde a un cuerpo negro con $T_{\text{eff}} = 500$ K, $R_{\star} = 125 \times 10^{13}$ cm, también a una distancia de 150 pc. La luz estelar sufre el efecto de extinción del polvo circunestelar de modo que el espectro se desplaza hacia mayores longitudes de onda. El flujo bolométrico observado (igual al área bajo la curva y directamente proporcional a $R_{\star}^2 T_{\text{eff}}^4$) se conserva al pasar de AGB a AGB+CSE.

K, de modo que su espectro tienen el máximo de emisión en el rango del infrarrojo cercano, en torno a una longitud de onda de $1 \mu\text{m}$. No obstante, en los casos en que la envoltura circunestelar es muy densa, la luz estelar sufre el efecto de la extinción de los granos de polvo circunestelares de modo que el máximo de emisión del sistema estrella-envoltura se mueve hacia mayores longitudes de onda, en la región del infrarrojo medio ($\lambda \sim 5\text{-}10 \mu\text{m}$). La extinción producida por la envoltura de polvo puede llevar a que el objeto tenga un brillo despreciable en el rango del visible (ver Fig. 2.3). El hecho de que las estrellas AGB rodeadas de envolturas circunestelares sean objetos intrínsecamente brillantes en el infrarrojo y en general poco brillantes en el visible, hizo que estos objetos comenzaran a observarse y estudiarse de manera exhaustiva tras el desarrollo de la astronomía infrarroja, allá por los años 60 (ver e.g. Johnson 1966; Neugebauer et al. 1971; Low et al. 2007). A aquella época corresponde el descubrimiento de algunas de las estrellas AGB más estudiadas hoy en día, como por ejemplo NML Cyg, NML Tau, o IRC +10216 (Neugebauer et al. 1965; Becklin et al. 1969), descubiertas gracias al sondeo del cielo realizado a una longitud de onda de $2.2 \mu\text{m}$, lo cual dio lugar al Catálogo Infrarrojo (*InfraRed Catalog*; IRC, Neugebauer & Leighton 1969). El índice de color observado para estos objetos infrarrojos indicaba temperaturas de cuerpo negro en torno a 1000 K, de modo que se trataba de estrellas extremadamente frías o bien muy enrojecidas. En realidad, resultó ser una mezcla de ambas cosas, ya que las estrellas centrales son efectivamente frías (2000-3000 K), pero además están muy enrojecidas por la presencia de polvo en la envoltura circunestelar.

Estas estrellas frías se corresponden con un tipo espectral M ($T_{\text{eff}} = 2000\text{-}3500$ K). En realidad, la clasificación en tipos espectrales depende, no sólo de la temperatura efectiva, sino también de las características espectrales. En lo que respecta a las estrellas AGB, el tipo espectral M se reserva para las estrellas ricas en oxígeno, i.e. con $[\text{C}]/[\text{O}] < 1$, las cuales muestran en su espectro bandas de varios óxidos (e.g. TiO, VO, etc.). Las estrellas ricas en carbono, i.e. con $[\text{C}]/[\text{O}] > 1$, se clasifican como de tipo C, debido a que muestran bandas asociadas a varias moléculas carbonadas (e.g. C_2 , CN, CH, etc.). Por último, las estrellas en que $[\text{C}]/[\text{O}] \approx 1$ se clasifican como de tipo S, ya que muestran en su espectro bandas asociadas a compuestos

formados por elementos como Zr, típicamente producidos por procesos "lentos" de captura de neutrones (procesos s).

Las estrellas AGB son, por tanto, estrellas frías y se encuentran generalmente rodeadas de envolturas circunestelares de gas molecular y polvo. Se observan preferentemente en el infrarrojo cercano y medio, ya que normalmente tienen su máximo de emisión en este rango del espectro electromagnético. Aquellos objetos en que la estrella central es masiva y por tanto muy luminosa (e.g. en el caso de las supergigantes rojas) y/o la envoltura circunestelar no es excesivamente densa, aún pueden observarse como fuentes brillantes en el rango del visible. Este es el caso de objetos como TX Cam, χ Cyg, o las supergigantes rojas Betelgeuse y VY Canis Majoris. En realidad estos dos últimos objetos están asociados a estrellas masivas, i.e. la masa de la estrella progenitora es $> 8 M_{\odot}$, por lo que estrictamente no son estrellas AGB (por ejemplo no alcanzan relaciones $[C]/[O] > 1$ durante la fase de supergigante roja sino en fases posteriores, como estrellas Wolf-Rayet; Jura 1991), aunque desde un punto de vista observacional muestran características similares a las estrellas AGB, i.e. son frías y pierden masa dando lugar a envolturas circunestelares. Además de las observaciones en el infrarrojo, y en ocasiones en el visible, el material molecular de la envoltura se observa fundamentalmente mediante transiciones moleculares de rotación en el rango de las ondas de radio. Desde los años 60, las estrellas AGB han sido ampliamente observadas a diversas longitudes de onda. Se han descubierto numerosas estrellas, lo que ha permitido realizar estudios estadísticos de grandes muestras de objetos. Así, ha sido posible conocer cómo se distribuyen las estrellas AGB en la Galaxia, qué propiedades tienen, en qué proporción están presentes las estrellas ricas en carbono en comparación con las estrellas ricas en oxígeno, y cuáles son las diferencias más significativas entre ambas.

Las estrellas AGB se encuentran distribuidas en la Galaxia de acuerdo con la distribución general de la masa interestelar y la tasa de formación estelar, i.e. la densidad de estrellas AGB ($n(\text{AGB})$ con unidades e.g. de kpc^{-3}) es máxima en la región del centro galáctico y decrece exponencialmente al aumentar el radio (R) y la altura (Z) sobre el plano medio del disco de la Galaxia, según la ecuación general:

$$n(\text{AGB}) = n_0(\text{AGB})e^{(-R/R_0)}e^{(-|Z|/Z_0)} \quad (2.2)$$

en donde la escala de altura Z_0 se sitúa en torno a ~ 290 pc, y la escala radial R_0 en torno a ~ 1.6 kpc para $R > 5$ kpc mientras que para radios menores que 5 kpc la densidad de estrellas permanece aproximadamente constante (Jackson et al. 2002).

¿Cuántas de estas estrellas AGB son estrellas ricas en carbono?. La respuesta a esta pregunta depende en gran medida de la técnica de observación utilizada (ver e.g. Knapp 1987). Por ejemplo, estudios realizados en el rango del visible indican que la mayoría de estrellas AGB son ricas en oxígeno y tan sólo un pequeño porcentaje tienen una relación $[C]/[O] > 1$. Por otra parte, estudios de la emisión de CO a longitudes de onda milimétricas indican que alrededor del 50 % de las estrellas AGB son estrellas ricas en carbono (Knapp 1987; Loup et al. 1993). Las observaciones en el infrarrojo ofrecen, quizá, la mejor manera de realizar estudios estadísticos, ya que es en este rango del espectro en donde las estrellas AGB emiten de manera más intensa. A este respecto, el catálogo de fuentes infrarrojas IRAS (*InfraRed Astronomical Satellite*) contiene un censo con un elevado número de estrellas AGB, en el que la fracción de estrellas ricas en carbono está en torno al 5-15 %, de acuerdo a estudio de estrellas situadas a una latitud galáctica elevada (Hacking et al. 1985; Wainscoat et al. 1992; Whitelock et al. 1994). Vemos, por tanto, que existen diferencias sustanciales entre la fracción de estrellas ricas en carbono obtenida por cada uno de los métodos. El escaso número de estrellas ricas en carbono detectadas en el visible está relacionado con el mayor coeficiente de absorción de los granos de material carbonáceo,

comparado con los granos de silicatos, lo que hace que la radiación estelar en el visible esté mucho más extinguida en estrellas rodeadas de polvo carbonáceo que en aquellas rodeadas de granos de silicato. Así, el número de estrellas ricas en carbono está subestimado mediante las observaciones en el visible. Por otra parte, la elevada fracción de estrellas ricas en carbono obtenida al atender a la emisión de CO responde al hecho de que esta molécula es 2-3 veces más abundante en estrellas ricas en carbono que en estrellas ricas en oxígeno (Knapp & Morris 1985), de modo que la muestra está sesgada hacia la detección de estrellas ricas en carbono. En cuanto a las observaciones en el infrarrojo, el valor obtenido está afectado por la incertidumbre en el sistema de clasificación en estrellas ricas en carbono y ricas en oxígeno. En los casos en los que se dispone de espectros en el infrarrojo, la clasificación es posible en base a la presencia de bandas anchas asociadas a distintos tipos de granos, e.g. el espectro de estrellas ricas en carbono muestra una banda a $\lambda \sim 11.4 \mu\text{m}$ correspondiente a SiC mientras que la presencia de una banda a $\lambda 9.7 \mu\text{m}$ correspondiente a silicatos delata la naturaleza rica en oxígeno de la estrella AGB. Cuando únicamente existe información fotométrica, la clasificación reside en la posición que ocupa el objeto en un diagrama color-color, lo cual está sujeto a una mayor incertidumbre (en el caso de fuentes IRAS es habitual el uso de [25]-[60] frente a [12]-[25], donde por ejemplo [25] representa el flujo a $\lambda = 25 \mu\text{m}$; ver e.g. Wallerstein & Knapp 1998). A pesar de las incertidumbres, el estudio en el infrarrojo parece proporcionar el valor más fiable de la fracción de estrellas AGB que son ricas en carbono, en torno a un 10 %.

La proporción de estrellas ricas en carbono varía dependiendo de la región de la Galaxia. En general se observa que en el entorno solar la densidad superficial de estrellas ricas en oxígeno (i.e. la densidad de estrellas integrada en la dirección perpendicular al plano del disco galáctico, con unidades e.g. de kpc^{-2}) decrece de manera notable al alejarse del centro galáctico en la dirección radial R , mientras que la densidad superficial de estrellas ricas en carbono permanece aproximadamente constante con R (e.g. Thronson et al. 1987). Por lo tanto, la abundancia relativa de estrellas ricas en carbono (con respecto a estrellas de tipo M) aumenta a medida que aumenta R , siguiendo la disminución en la metalicidad. La formación de estrellas ricas en carbono está favorecida en situaciones de baja metalicidad, ya que se requiere una menor cantidad de carbono para invertir la relación $[C]/[O]$ en la superficie estelar. En hilo con esto último, merece la pena señalar que la abundancia de estrellas ricas en carbono respecto a estrellas de tipo M aumenta considerablemente al pasar de la región exterior de la Vía Láctea a las nubes de Magallanes, en donde la metalicidad es aún menor (Blanco et al. 1980; ver también Wallerstein & Knapp 1998).

Las estrellas evolucionadas sufren durante la fase AGB un proceso de pérdida de masa, según demuestra la presencia habitual de envolturas circunestelares en expansión alrededor de estrellas AGB, ya sean éstas ricas en carbono o en oxígeno. De forma ideal, la pérdida de masa ocurre a un ritmo constante con el tiempo y da lugar a una envoltura con geometría esférica. Bajo estos supuestos, en estado estacionario la ecuación de continuidad que rige en una envoltura circunestelar es la siguiente:

$$\dot{M} = n \langle m_g \rangle v_{\text{exp}} 4\pi r^2 \quad (2.3)$$

donde r es el radio, \dot{M} es la tasa de pérdida de masa, n es la densidad de partículas, $\langle m_g \rangle$ es la masa promedio de las partículas, y v_{exp} es la velocidad de expansión terminal (la cual se alcanza en regiones internas de la envoltura, a unos pocos radios estelares). En la práctica, las envolturas circunestelares muestran morfologías que se desvían más o menos de la simetría esférica. Las desviaciones son tanto mayores cuanto más evolucionado es el estado de la estrella AGB, i.e. cuanto más próximo a la fase de nebulosa proto-planetaria y nebulosa planetaria, objetos en los

que morfologías asimétricas son muy comunes. Además, en el caso de muchas AGBs la pérdida de masa parece producirse a lo largo de episodios y no de forma constante en el tiempo, lo que da lugar a un conjunto de capas separadas entre sí en lugar de a una envoltura uniforme. A pesar de estas complicaciones, la ecuación Ec. (2.3) resulta muy útil para estimar la tasa de pérdida de masa en estrellas AGB.

La velocidad de expansión v_{exp} en una envoltura circunestelar se puede determinar de manera muy sencilla mediante las observaciones a longitudes de onda milimétricas de líneas de rotación de alguna de las moléculas circunestelares, generalmente CO, dada su gran abundancia en todo tipo de envolturas circunestelares. El movimiento de las moléculas presentes en la envoltura en expansión produce un desplazamiento por efecto Doppler ($\Delta\nu$) en la frecuencia de las líneas moleculares,

$$\Delta\nu = \frac{v_{\text{exp}}}{c} \nu_0 \quad (2.4)$$

donde c es la velocidad de la luz y ν_0 es la frecuencia molecular en reposo. El desplazamiento $\Delta\nu$ se puede medir con gran precisión debido a la alta resolución espectral de los radiotelescopios, de modo que la obtención de v_{exp} es trivial. En el caso de la tasa de pérdida de masa \dot{M} , la determinación se realiza a partir de observaciones de la emisión molecular de CO o de la emisión térmica del polvo en el infrarrojo. En el caso de la observación de CO, a partir de la intensidad en una o varias líneas de rotación se puede estimar la tasa de pérdida de masa de CO. A partir de ésta y asumiendo una relación $[\text{CO}]/[\text{H}_2]$ se obtiene la tasa de pérdida de masa total \dot{M} . Otro método para obtener la tasa de pérdida de masa consiste en realizar un modelo de espectro continuo en el infrarrojo. La idea es que los granos de polvo absorben los fotones estelares, se calientan, y re-emiten la radiación en el infrarrojo. Así, a partir de las propiedades ópticas del polvo es posible obtener la tasa de pérdida de masa de polvo, y asumiendo una relación en masa entre polvo y gas se puede llegar a la tasa de pérdida de masa total \dot{M} .

La mayor parte de envolturas circunestelares alrededor de estrellas AGB se expanden a velocidades típicas de entre 5 y 30 km s⁻¹. Según se muestra en la gráfica izquierda de la Fig. 2.4, no existe una gran diferenciación en cuanto a la velocidad de expansión entre estrellas ricas en carbono y estrellas ricas en oxígeno. La principal diferencia entre ambos tipos de objetos es que las estrellas de tipo M rara vez muestran una velocidad de expansión mayor de 25 km s⁻¹, mientras que las estrellas ricas en carbono alcanzan de forma más habitual velocidades de hasta 30-35 km s⁻¹. En cuanto a la tasa de pérdida de masa, la mayor parte de estrellas AGB pierden masa a un ritmo entre 10⁻⁷ y 10⁻⁴ M_⊙ por año. En cuanto a la diferenciación entre estrellas de tipo C y de tipo M, el histograma que se muestra a la derecha en la Fig. 2.4 indica que las estrellas ricas en carbono tienen en promedio mayores tasas de pérdida de masa.

Por lo tanto, de forma general, parece que las estrellas de tipo C muestran velocidades de expansión y tasas de pérdida de masa ligeramente superiores a las de las estrellas de tipo M. Esto está de acuerdo con un escenario evolutivo en el que al avanzar a lo largo de la fase AGB, las estrellas van incrementando progresivamente la tasa de pérdida de masa hasta que se desprenden completamente de la envoltura y pasan a la fase de nebulosa proto-planetaria. Como las estrellas de tipo C se encuentran, en promedio, en un estado evolutivo más avanzado que las estrellas de tipo M, parece natural que en promedio muestren tasas de pérdida de masa mayores. Además de las consideraciones en cuanto al estado evolutivo más avanzado en estrellas de tipo C, la naturaleza del polvo en ambos tipos de objetos también puede jugar un papel importante a la hora de explicar estas diferencias. Así, los granos de polvo de material carbonáceo muestran un mayor coeficiente de absorción que los granos de silicatos, de modo que interactúan de forma más eficiente con los fotones estelares y favorecen, mediante presión de radiación (ver

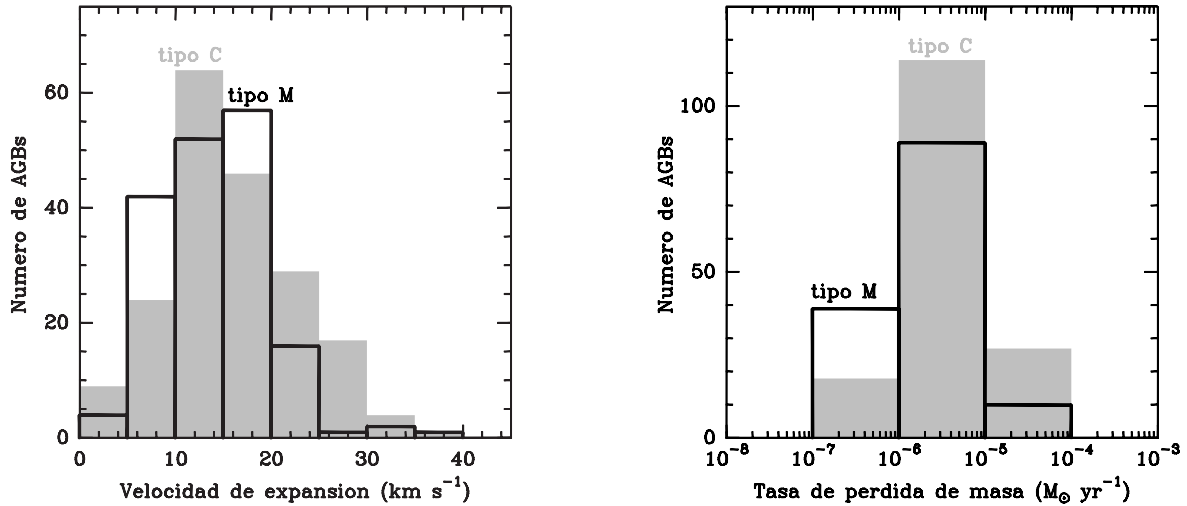


FIGURA 2.4: Histogramas con la velocidad de expansión (izquierda) y la tasa de pérdida de masa (derecha) de la muestra de AGBs de tipo C (estrellas ricas en carbono) y tipo M (estrellas ricas en oxígeno) observada en CO y HCN por Loup et al. (1993).

Sec. 2.3), la formación de vientos estelares más intensos. La existencia de una relación entre el polvo circunestelar y el proceso de pérdida de masa se verifica además mediante la observación de estrellas AGB situadas a distintas latitudes galácticas. En general, se observa que tanto en estrellas de tipo C (Zuckerman & Dyck 1989) como de tipo M (Habing 1996), las mayores velocidades de expansión se alcanzan en objetos situados a bajas latitudes galácticas, i.e. en regiones con una elevada metalicidad en las que la relación en masa entre polvo y gas es mayor.

Las observaciones, por tanto, indican que las estrellas AGB pierden masa y que se encuentran rodeadas de envolturas circunestelares. Pero, ¿cuán universal es la relación entre las estrellas AGB y el proceso de pérdida de masa?. Los estudios realizados sobre muestras estadísticas significativas indican que la pérdida de masa es común a todas las estrellas en fase AGB. Las estrellas de tipo M, por ejemplo muestran tasas de pérdida de masa por encima de un valor umbral en torno a $2 \times 10^{-8} M_{\odot}$ por año (Olofsson et al. 2002). En el caso de estrellas de tipo C la tasa de pérdida de masa mínima está en torno a $8 \times 10^{-8} M_{\odot}/\text{año}$ (Olofsson et al. 1993), excepto para las estrellas ricas en carbono de tipo R, sobre las cuales no se conoce demasiado aunque probablemente no se trata de estrellas en fase AGB (ver e.g. Wallerstein & Knapp 1998). Por último, si la pérdida de masa es inherente a la fase AGB, ¿lo es también a otras etapas evolutivas asociadas a la fase de gigante roja, como por ejemplo las estrellas RGB?. La respuesta parece ser que no. Al menos parece que la pérdida de masa durante la fase RGB (como mucho unas pocas $10^{-8} M_{\odot}/\text{año}$; e.g. Habing 1996) es muy inferior a la que muestran típicamente las estrellas AGB ($> 10^{-7} M_{\odot}/\text{año}$).

Para información más detallada sobre el estudio observacional de estrellas en fase AGB pueden consultarse varias revisiones sobre el tema. Una descripción detallada sobre estrellas AGB, principalmente ricas en oxígeno, puede encontrarse en Habing (1996), mientras que las estrellas AGB ricas en carbono han sido tratadas de forma específica por Jura (1991) y Wallerstein & Knapp (1998).

2.3 Formación de vientos en estrellas AGB

Los procesos de pérdida de masa, inherentes a la fase AGB, dan lugar a la formación de envolturas circunestelares muy extensas. La existencia de la envoltura tiene su origen en la

formación de un viento estelar que expulsa hacia el exterior el material cercano a la superficie de la estrella. En ausencia de viento estelar la materia se situaría en las inmediaciones de la superficie de la estrella sometida a la fuerza de gravedad (que la haría caer hacia la estrella) y a la fuerza generada por el gradiente de presión (que la haría escapar hacia afuera) en una situación de equilibrio hidrostático. En tal situación el gradiente radial de densidad es muy acusado, de modo que a poca distancia de la superficie estelar la densidad habría caído lo suficiente como para considerar terminada la envoltura. Por lo tanto, es necesario un mecanismo capaz de desequilibrar el equilibrio hidrostático y provocar la expulsión de la materia situada en las cercanías de la superficie estelar. A continuación repasaremos brevemente los diferentes mecanismos propuestos para explicar la formación de vientos en estrellas AGB. Para una información más detallada puede consultarse Morris (1987), Lafon & Berruyer (1991), así como el libro *Introduction to stellar winds* (Lamers & Cassinelli 1999), el cual ofrece una visión muy detallada sobre la teoría acerca de la formación de vientos estelares. También existe una reciente revisión sobre el tema por parte de Willson (2000), por parte de S. Höfner en el Cap. 4 del libro *Asymptotic giant branch stars* (Habing & Olofsson 2004).

En base a la elevada luminosidad de las estrellas AGB y la importante cantidad de polvo presente en las envolturas circunestelares, en los años 70 se sugirió que la presión de radiación sobre los granos de polvo proporcionaría un mecanismo eficaz de formación de vientos estelares en estrellas AGB. La absorción de un fotón estelar por parte de un grano de polvo tiene al menos dos consecuencias. Por una parte, la partícula de polvo se calienta y re-emite la radiación en el infrarrojo, de modo que el espectro se desplaza a mayores longitudes, con respecto al de la estrella AGB, i.e. sufre un enrojecimiento (ver Fig. 2.3). Por otra parte, el fotón comunica al grano de polvo un momento lineal igual a h/λ (donde h es la constante de Planck y λ la longitud de onda del fotón). Por tanto, los fotones estelares pueden comunicar a los granos de polvo un momento lineal suficiente como para escapar de la gravedad de la estrella. Efectivamente, en la mayor parte de estrellas AGB la fuerza ejercida por la radiación estelar sobre los granos excede con mucho la fuerza de gravedad a la que éstos están sometidos. Para un grano de polvo, el exceso de la fuerza debida a presión de radiación (F_{rad}) sobre la fuerza gravitacional (F_{grav}) se puede expresar como:

$$\frac{F_{\text{rad}}}{F_{\text{grav}}} = \frac{\left(\frac{L_* \bar{Q}_{\text{pr}} \sigma_{\text{d}}}{4\pi r^2 c}\right)}{\left(\frac{GM_* m_{\text{d}}}{r^2}\right)} \quad (2.5)$$

donde c es la velocidad de la luz, G la constante de gravitación universal, L_* y M_* son la luminosidad y la masa de la estrella AGB respectivamente, r es el radio (o distancia al centro de la estrella), σ_{d} es la sección geométrica de un grano de polvo, m_{d} es su masa, y \bar{Q}_{pr} es la eficiencia de presión de radiación, promediada en flujo a lo largo del espectro estelar, sobre el grano de polvo. Tomando valores típicos para una estrella AGB y para el polvo, e.g. una luminosidad y masa estelar de $10^4 L_{\odot}$ y $2 M_{\odot}$ respectivamente, granos de polvo esféricos con un radio de $0.1 \mu\text{m}$, una densidad interna $\hat{\rho} = 3 \text{ g cm}^{-3}$ (para granos carbonáceos de tipo grafito $\hat{\rho} = 2.16 \text{ g cm}^{-3}$ mientras que para silicatos como la olivina $\hat{\rho} = 3.32 \text{ g cm}^{-3}$), y un factor de eficiencia $\bar{Q}_{\text{pr}} = 0.01-0.1$ (el extremo inferior corresponde a granos de $0.1 \mu\text{m}$ de olivina mientras el extremo superior es apropiado para grafito, e.g. Gilman 1974), obtenemos que la fuerza debida a la presión de radiación sobre los granos de polvo es unas 100-1000 veces mayor (dependiendo del valor de \bar{Q}_{pr} adoptado) que la fuerza gravitacional sobre éstos en cualquier lugar de la envoltura.

En el caso de las partículas de gas, principalmente moléculas en envolturas circunestelares, no ocurre lo mismo que con los granos de polvo. Las moléculas, a diferencia de

las partículas de polvo, no interactúan con la radiación en un amplio rango de longitudes de onda sino que únicamente adquieren momento lineal de fotones con frecuencias muy concretas, asociadas a transiciones moleculares. Esto es, el equivalente al factor \bar{Q}_{pr} para moléculas es mucho menor que los valores típicos correspondientes a granos de polvo. Para analizar cuán eficiente es la presión de radiación sobre moléculas como mecanismo capaz de producir el viento estelar es necesario considerar moléculas abundantes que posean transiciones intensas a frecuencias en que la estrella emita un elevado flujo. Esto es, es necesario calcular cuánto momento lineal es comunicado a moléculas como H_2O (en estrellas de tipo M), HCN , C_2H_2 (en estrellas de tipo C), y CO (en ambos tipos de estrellas) a través de bandas infrarrojas, ya que es en este rango del espectro en donde las estrellas AGB emiten de forma más intensa. Cálculos de este tipo han sido llevados a cabo por autores como Maciel (1976) y Jørgensen & Johnson (1992), quienes encuentran que en algunas circunstancias la fuerza debida a la presión de radiación puede exceder a la fuerza de gravedad, aunque de forma general ocurre que $F_{\text{rad}} < F_{\text{grav}}$. Esto es, la presión de radiación sobre moléculas juega favorece el desarrollo del viento estelar aunque por sí solo, este mecanismo no puede explicar las tasas de pérdida de masa observadas (e.g. Willson 2000).

La aceleración de las moléculas no ocurre mediante presión de radiación sino a través de colisiones con los granos de polvo, en las que parte del momento lineal ganado por los granos mediante presión de radiación es transmitido a las moléculas en fase gas. Esto es posible porque los granos de polvo están acoplados, via momento lineal, a las partículas en fase gas. La verificación teórica de que esto es así fue originalmente descrita por Gilman (1972) en base a argumentos en que se utiliza el concepto de recorrido libre medio. Como demostración se pueden tomar valores típicos para una estrella AGB, e.g. $R_* = 5 \times 10^{13}$ cm, $\dot{M} = 5 \times 10^{-6}$ M_{\odot} /año, $v_{\text{exp}} = 15$ km s^{-1} , granos de polvo esféricos con un radio de $0.1 \mu\text{m}$, una densidad interna $\hat{\rho} = 3$ g cm^{-3} , y una relación en masa entre gas y polvo de 100. A partir de \dot{M} , v_{exp} , y usando la Ec. (2.3), se puede obtener la densidad de moléculas en fase gas (n) en función del radio (R), $n(R) = 2 \times 10^9 R^{-2}$ (donde n está expresado en cm^{-3} y R en R_*). Con estos datos podemos evaluar el recorrido libre medio de una molécula inmersa en un "gas" de granos de polvo ($\ell_{\text{g} \rightarrow \text{d}}$), de un grano de polvo en el gas de moléculas ($\ell_{\text{d} \rightarrow \text{g}}$), y de una molécula inmersa en el gas de moléculas ($\ell_{\text{g} \rightarrow \text{g}}$), a partir de la sección eficaz de colisión de un grano de polvo (σ_{d}) y de una molécula (σ_{g})¹, y de la densidad de partículas de polvo (n_{d}) y de moléculas (n):

$$\ell_{\text{g} \rightarrow \text{d}} = (\sigma_{\text{d}} n_{\text{d}})^{-1} \approx 1 \times 10^{-2} R^2 \quad (2.6)$$

$$\ell_{\text{d} \rightarrow \text{g}} = (\sigma_{\text{d}} n)^{-1} \approx 3 \times 10^{-14} R^2 \quad (2.7)$$

$$\ell_{\text{H}_2 \rightarrow \text{g}} = (\sigma_{\text{g}} n)^{-1} \approx 6 \times 10^{-8} R^2 \quad (2.8)$$

donde el recorrido libre medio (ℓ) y el radio (R) están expresados en R_* . El recorrido libre medio de una molécula en el "gas" de granos de polvo ($\ell_{\text{g} \rightarrow \text{d}} = 0.01-0.25 R_*$ en la zona interna de la envoltura $R = 1-5 R_*$) resulta comparable a la dimensión física del sistema (típicamente $1 R_*$) de modo que una molécula sufrirá pocas colisiones con granos de polvo y será difícilmente acelerada mediante colisiones con éstos. Por otra parte el recorrido libre medio de un grano inmerso en el gas de moléculas ($\ell_{\text{d} \rightarrow \text{g}}$) es muy inferior a $1 R_*$ en prácticamente toda la envoltura circunestelar (únicamente es mayor que $1 R_*$ para regiones muy externas, situadas a $> 6 \times 10^6 R_*$). Esto significa que, aunque una molécula en fase gas sufrirá pocas colisiones con granos

¹Dado que la mayor parte de moléculas son H_2 podemos asumir para las partículas de gas una sección eficaz de colisión circular con el radio igual a la distancia de enlace de H_2 , 0.74 \AA , i.e. $\sigma_{\text{g}} = 1.72 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-2}$.

de polvo, un grano de polvo sí sufrirá colisiones con muchas moléculas, transmitiéndolas gran parte del momento lineal ganado mediante la presión de radiación. Este momento lineal ganado por unas cuantas moléculas se redistribuirá al resto en base al corto recorrido libre medio de las moléculas dentro del gas de moléculas ($\ell_{g \rightarrow g}$), el cual es mucho menor que $1 R_*$ durante la mayor parte de la envoltura interna (únicamente es mayor que $1 R_*$ para $R > 4000 R_*$).

Estas consideraciones sobre los distintos recorridos libres medios permiten escribir las ecuaciones de dinámica de una molécula en fase gas y de un grano de polvo de la siguiente forma:

$$\underbrace{m_d v_d \frac{dv_d}{dr}}_{T_{\text{inerc}}} = \underbrace{\frac{\bar{Q}_{\text{pr}} L_*}{c} \frac{\sigma_d}{4\pi r^2}}_{F_{\text{rad}}} - \underbrace{m_d \frac{GM_*}{r^2}}_{F_{\text{grav}}} - \underbrace{\alpha m_g n \sigma_d (v_d - v) \sqrt{(v_d - v)^2 + c_s^2}}_{F_{\text{roz}}} \quad (2.9)$$

$$\underbrace{m_g v \frac{dv}{dr}}_{T_{\text{inerc}}} = - \underbrace{m_g \frac{1}{(m_g n)} \frac{dP}{dr}}_{F_{\text{pre}}} - \underbrace{m_g \frac{GM_*}{r^2}}_{F_{\text{grav}}} + \frac{n_d}{n} \underbrace{\alpha m_g n \sigma_d (v_d - v) \sqrt{(v_d - v)^2 + c_s^2}}_{F_{\text{roz}}} \quad (2.10)$$

donde m_g , n , y v son la masa, densidad, y velocidad radial, respectivamente, de una partícula en fase gas (m_d , n_d , y v_d la masa, densidad, y velocidad, respectivamente, de un grano de polvo), P es la presión del gas, α es un coeficiente que da cuenta de la elasticidad de las colisiones entre partículas de gas y de polvo, y c_s es la velocidad del sonido (igual a $\sqrt{\gamma k T_k / m_g}$, donde γ es el cociente entre el calor específico a presión constante y a volumen constante c_p / c_v , k es la constante de Boltzmann, y T_k es la temperatura cinética del gas). Según la Ec. (2.9) un grano de polvo es acelerado en la dirección radial por la fuerza debida a la presión de radiación F_{rad} , mientras que es decelerado por la fuerza de gravedad F_{grav} y por la fuerza de rozamiento F_{roz} que sufre al avanzar con una velocidad $(v_d - v)$ a través de un gas de partículas que se encuentra a una temperatura T_k (ver Kwok 1975). Una molécula en fase gas, por su parte, está sujeta a la fuerza de gravedad F_{grav} que la hace caer hacia la estrella, mientras que es acelerada hacia afuera por la fuerza debida a la presión del gas F_{pre} (el gradiente radial de presión dP/dr es negativo) y por la fuerza de rozamiento debida a las colisiones que sufre un grano de polvo en expansión con unas cuantas moléculas y las subsiguientes colisiones de éstas con el resto de moléculas. El corto recorrido libre medio para estos dos tipos de colisiones ($\ell_{d \rightarrow g}$ y $\ell_{g \rightarrow g}$) permite asumir que cada molécula en fase gas es acelerada con una fuerza igual a $(n_d/n)F_{\text{roz}}$, según se muestra en la Ec. (2.10).

El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias compuesto por las Ecs. (2.9) y (2.10) puede resolverse de forma numérica haciendo uso de la ley de los gases ideales, asumiendo que la expansión es un proceso adiabático, y asumiendo unas condiciones de contorno en la posición del llamado punto sónico (donde $v = c_s$) en el que existe una singularidad numérica aparente (ver Kwok 1975). La resolución numérica del sistema de Ecs. (2.9) y (2.10) ha sido llevada a cabo por autores como Kwok (1975) y Goldreich & Scoville (1976), los cuales además han incluido procesos relacionados con los granos de polvo (como formación y pulverizado de éstos) y/o con el balance de energía del gas (enfriamiento y calentamiento por colisiones y por procesos radiativos). En base a los resultados obtenidos por estos autores resulta razonable asumir una serie de supuestos que permiten resolver de forma analítica la ecuación de dinámica de las partículas de gas y obtener una solución aproximada que resulta ilustrativa. En primer lugar, hemos visto que la fuerza de gravedad a que están sujetos los granos de polvo es 100-1000 veces menor que la fuerza debida a la presión de radiación (i.e. $F_{\text{grav}} \ll F_{\text{rad}}$) de modo que se puede despreciar el término F_{grav} en la Ec. (2.9). Por otra parte, se puede asumir que todo el momento lineal proporcionado a los granos de polvo es transmitido a las moléculas en fase gas mediante

colisiones, i.e. $F_{\text{rad}} = F_{\text{roz}}$ en la Ec. (2.9). Esta hipótesis es cierta a unos pocos radios estelares de la superficie de la estrella, cuando los granos de polvo han alcanzado su velocidad terminal y el término inercial T_{inerc} es igual a cero. A unos pocos radios estelares, además, el gas alcanza una velocidad supersónica (en la zona de la envoltura interna en que la temperatura cinética es generalmente < 2000 K la velocidad del sonido es < 3 km s $^{-1}$, mientras que la velocidad terminal en la envoltura circunestelar de la mayor parte de estrellas AGB es > 10 km s $^{-1}$), de modo que el término de la presión del gas, F_{pre} en la Ec. (2.10), se hace despreciable. Bajo estos supuestos podemos reescribir la ecuación de dinámica de las partículas de gas como:

$$m_g v \frac{dv}{dr} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\bar{Q}_{\text{pr}} L_* \sigma_d n_d}{c} - m_g G M_* \right) \quad (2.11)$$

En regiones situadas a partir de unos pocos radios estelares, resulta razonable asumir que la relación entre el número de partículas de polvo y de gas (n_d/n) así como el tamaño de los granos de polvo no variarán con el radio, lo que permite resolver de forma analítica la Ec. (2.11) y obtener una expresión para la velocidad del gas v :

$$v = \sqrt{v_0^2 + 2 \left(\frac{\bar{Q}_{\text{pr}} L_* \sigma_d n_d}{c 4 \pi m_g n} - G M_* \right) \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r} \right)} \quad (2.12)$$

en donde v_0 es la velocidad del gas en un punto de la envoltura r_0 . A partir de la Ec. (2.12) se obtiene que la velocidad terminal del gas v_∞ , aquella que en rigor se alcanza para $r = \infty$, es igual a:

$$v_\infty = \sqrt{v_0^2 + \frac{2}{r_0} \left(\frac{\bar{Q}_{\text{pr}} L_* \sigma_d n_d}{c 4 \pi m_g n} - G M_* \right)} \quad (2.13)$$

Tomando como condición de contorno un punto r_0 en que el gas aún no ha sido acelerado ($v_0 = 0$) es posible obtener una expresión para la velocidad de expansión del gas v_{exp} en función del radio r , expresada en términos de la velocidad terminal v_∞ y del punto inicial r_0 :

$$v_{\text{exp}} = v_\infty \sqrt{1 - \frac{r_0}{r}} \quad (2.14)$$

Las Ecs. (2.11)-(2.14) son meras aproximaciones que tienen validez para regiones situadas a partir de unos pocos radios estelares de la estrella. No obstante, insertando valores típicos para estrellas AGB en la Ec. 2.13 es posible demostrar que el mecanismo de presión de radiación sobre partículas de polvo proporciona velocidades de expansión terminales de acuerdo con los valores observados en estrellas AGB, i.e. del orden de unas pocas decenas de km s $^{-1}$. Mediante cálculos más sofisticados en los que se resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales compuesto por las Ecs. (2.9) y (2.10) se obtienen igualmente velocidades de expansión de unas pocas decenas de km s $^{-1}$ (e.g. Kwok 1975; Goldreich & Scoville 1976; Justtanont et al. 1994).

El mecanismo de presión de radiación sobre granos de polvo es capaz, por tanto, de mover material circunestelar hacia el exterior desequilibrando así la situación de equilibrio hidrostático en la superficie de la estrella AGB. No obstante, existe una razón fundamental que hace improbable que la presión de radiación sobre granos de polvo sea, por sí sola, la causa última del viento estelar. Las observaciones indican que en estrellas de tipo M las partículas de polvo están constituidas por silicatos como olivina ($\text{Mg}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{SiO}_4$) y/o piroxeno ($\text{Mg}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{SiO}_3$) mientras que en estrellas de tipo C los granos están formados por material carbonáceo, principalmente de carácter amorfo. La condensación de este tipo de materiales

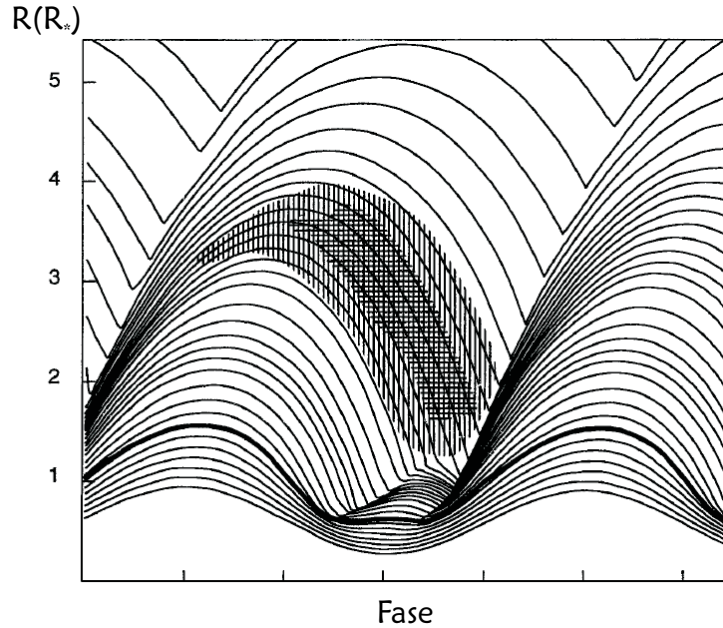


FIGURA 2.5: Radio en función del tiempo para una atmósfera pulsante de una estrella variable de tipo Mira. La figura corresponde a un modelo dinámico de atmósfera estelar realizado por G. H. Bowen y ha sido tomada de Willson (2000). La región sombreada corresponde a una zona en que la presión excede, por varios órdenes de magnitud, a la presión de saturación, de modo que la condensación de polvo ocurriría de forma rápida.

ocurre por debajo de una cierta temperatura umbral (1000-1200 K en el caso de silicatos y de 1500-1800 K para material carbonáceo, e.g. Gilman 1969; Salpeter 1974; Lodders 2003) la cual se alcanza a partir de una cierta distancia de la estrella, generalmente en regiones situadas a unos pocos radios estelares de la superficie de la estrella. Esto hace que se necesite de algún mecanismo capaz de transportar el material desde la atmósfera estelar hasta la zona de condensación del polvo.

Se han propuesto varios mecanismos que serían capaces de desequilibrar la situación de equilibrio hidrostático y extender la atmósfera estelar hasta la zona de formación del polvo. Uno de ellos es la formación de ondas acústicas con períodos muy cortos (< 10 días) en las zonas más densas situadas en las inmediaciones de la superficie estelar (e.g. Pijpers & Habing 1989). Estas ondas serían capaces de impartir momento lineal sobre el gas favoreciendo así que material en el entorno de la superficie estelar escapara de la gravedad de la estrella. Otro mecanismo propuesto es la existencia de ondas de Alfvén o ondas magnetohidrodinámicas (e.g. Hartmann & MacGregor 1980), las cuales son responsables de la formación del viento solar. En el caso de estrellas AGB, la existencia de este tipo de ondas requiere de la presencia de un importante campo magnético en el entorno de la superficie estelar, lo cual aún está por demostrar. Resulta difícil cuantificar cuán importante sería el efecto de las ondas acústicas y/o las ondas de Alfvén en la formación de vientos en estrellas AGB. Los modelos teóricos que consideran estos tipos de ondas parecen tener problemas con el ritmo de disipación de la energía, y además únicamente producen resultados de acuerdo con las observaciones para un limitado rango de parámetros iniciales (e.g. Lafon & Berruyer 1991; Willson 2000).

El mecanismo que, por el momento, explica de forma más favorable la formación del viento estelar está relacionado con la pulsación de la estrella. Desde un punto de vista observacional, la mayor parte de estrellas en fase AGB son estrellas variables, esto es, su luminosidad intrínseca varía de forma más o menos periódica, con períodos típicos de entre 100 y 500 días. La pulsación de la estrella no guarda una relación directa con la existencia

de pulsos térmicos en el interior de la estrella (cuyos períodos son mucho mayores, en torno a 10^3 - 10^4 años; Iben & Renzini 1983), sino que más bien está relacionada con inestabilidades en la envoltura convectiva (Wood 1990). En cualquier caso, la pulsación hace que la estrella entera se contraiga y expanda. Además, observaciones en el rango del infrarrojo, que trazan el gas caliente de las zonas más internas de la envoltura, aportan evidencias sobre la existencia de choques, debidos a la pulsación estelar, en las regiones cercanas a la superficie de la estrella (Hinkle 1978; Willson & Hill 1979).

El tratamiento teórico del efecto de la pulsación estelar ha sido llevado a cabo mediante modelos dinámicos (i.e. no estáticos) de atmósferas estelares (e.g. Bertschinger & Chevalier 1985; Bowen 1988; Fleischer et al. 1992; Woitke et al. 1996; Höfner et al. 2003). Desde un punto de vista matemático, en estos modelos se resuelve la evolución temporal de varios parámetros asociados con el material circunestelar (e.g. posición y velocidad radiales, densidad de partículas, temperatura, etc.). El punto de partida lo constituyen un conjunto de ecuaciones diferenciales (dadas por la ley de continuidad, el balance de energía, la conservación del momento lineal, etc.) junto con una serie de parámetros iniciales, algunos de ellos parámetros fundamentales de la estrella tales como la masa, radio, temperatura efectiva, luminosidad, y período de pulsación (i.e. M_* , R_* , T_* , L_* , y P). Algunos de estos parámetros están relacionados entre sí. Por ejemplo R_* , T_* , y L_* no son independientes entre sí sino que están ligados por la ecuación:

$$L_* = 4\pi R_*^2 \sigma T_*^4 \quad (2.15)$$

donde σ es la constante de Stefan-Boltzmann. Del mismo modo, el período, la masa, y el radio están ligados por la relación empírica encontrada por Ostlie & Cox (1986) para estrellas de tipo Mira:

$$\log P = -1.92 - 0.73 \log M_* + 1.86 \log R_* \quad (2.16)$$

donde todas las magnitudes están expresadas en unidades solares excepto la pulsación que está expresada en días.

De acuerdo con estos modelos dinámicos de atmósferas estelares la pulsación de la estrella da lugar a ondas que viajan hacia el exterior transportando material que vuelve a caer bajo la gravedad de la estrella siguiendo trayectorias cuasi-balísticas. El hecho de que el período de pulsación no permanezca constante con el radio (ver Fig. 2.5) hace que el material impulsado hacia el exterior no llegue a alcanzar el punto inicial en un intervalo de tiempo igual al período de pulsación, de modo que en su caída se encuentra con material que asciende impulsado por la siguiente pulsación. En definitiva, se produce un choque entre el gas en caída y el gas en ascenso y el material circunestelar va siendo progresivamente desplazado hacia el exterior. Las ondas de choque debidas a la pulsación de la estrella favorecen la formación del viento estelar de varias formas. Por una parte la pulsación hace que la atmósfera estelar se extienda más de lo que le correspondería en una situación de equilibrio hidrostático, lo que permite que material circunestelar de una cierta densidad alcance regiones más alejadas de la estrella. Por otra parte, la estructura de la atmósfera pulsante hace posible la aparición de regiones refrigeradas (zona sombreada en la Fig. 2.5) de modo que la condensación del polvo puede ocurrir en regiones más cercanas a la estrella que en el caso de una atmósfera estática.

Es importante hacer notar que, aunque las ondas de choque debidas a la pulsación estelar pueden efectivamente transportar material hacia el exterior, por sí solas son incapaces de producir velocidades de expansión y tasas de pérdida de masa del orden de las derivadas mediante observaciones (e.g. Bowen 1988). En los modelos teóricos, por tanto, resulta imprescindible el efecto conjunto de (i) las ondas de choque debidas a la pulsación estelar y (ii) la presión

de radiación sobre los granos de polvo, para lograr obtener resultados de acuerdo con los observados en estrellas AGB. Ninguno de estos dos mecanismos por separado es capaz de explicar la formación de vientos estelares y envolturas circunestelares en estrellas AGB (ver e.g. Willson 2000). En general se observa que en estrellas AGB el momento lineal impartido a la envoltura por unidad de tiempo ($\dot{M} v_{\text{exp}}$) es inferior al flujo de momento lineal contenido en la radiación estelar (L_*/c), i.e. $\dot{M} v_{\text{exp}} < L_*/c$ (Knapp 1986). El hecho de que únicamente una fracción del momento lineal transportado por la luz estelar sea transferido al material en expansión es de esperar si (y por lo tanto está a favor de que) la formación del viento estelar está en gran parte causada por la presión de radiación sobre el polvo. Considerando el límite superior a la luminosidad de una estrella AGB ($5.4 \times 10^4 L_\odot$), según la Ec. (2.1), se llega además a un límite superior para $\dot{M} v_{\text{exp}}$ en estrellas AGB de $1.11 \times 10^{-3} M_\odot/\text{año km/s}$.

Los modelos teóricos arrojan, por tanto, la idea general de que tanto la pulsación estelar como la presión de radiación sobre el polvo son imprescindibles para la formación de una envoltura circunestelar en torno a una estrella AGB. No obstante, los modelos involucran una gran variedad de fenómenos físicos tales como procesos hidrodinámicos, radiativos, y químicos asociados a las ondas de choque, el enfriamiento asociado a la región post-choque, la nucleación y crecimiento de los granos de polvo así como su interacción con la luz estelar. El tratamiento teórico es, por tanto, realmente complejo y muchos de los aspectos son tratados mediante meras aproximaciones. Además, en ocasiones es necesario realizar un ajuste fino de parámetros para que un determinado modelo produzca un viento estelar cuyas propiedades estén de acuerdo con los valores observados en estrellas AGB. En este sentido la naturaleza y las propiedades ópticas del polvo son determinantes a la hora de favorecer o entorpecer la formación del viento estelar. En estrellas de tipo C, los granos de polvo están constituidos de carbono amorfo, los cuales tienen un coeficiente de absorción relativamente elevado. Así, este tipo de granos interactúa de forma muy eficaz con la radiación estelar infrarroja lo que favorece la formación del viento estelar mediante presión de radiación. Por otra parte, en las estrellas de tipo M los granos de polvo están formados por silicatos, los cuales proporcionan una opacidad en muchos casos insuficiente como para generar un viento estelar. En el caso de las estrellas AGB ricas en oxígeno, por tanto, la composición química y propiedades ópticas de los granos de polvo resultan críticas para poder generar pérdidas de masa del orden de las observadas en este tipo de estrellas (e.g. Höfner 2008).

2.4 Anatomía de una envoltura circunestelar

Debido al fuerte proceso de pérdida de masa que sufren las estrellas en fase AGB avanzada, éstas se encuentran envueltas en una nube circunestelar que domina la emisión del objeto y en muchos casos oculta a la propia estrella. Las envolturas circunestelares están, por tanto, mucho mejor estudiadas desde un punto de vista observacional que las estrellas AGB en sí mismas. En esta sección trataremos acerca de las principales propiedades físicas y químicas de las envolturas circunestelares en torno a estrellas AGB, diferenciando entre las distintas regiones que componen la envoltura. Este tema ha sido objeto de varias revisiones específicas, e.g. las envolturas circunestelares han sido revisadas de manera genérica por Zuckerman (1980) y de forma más reciente por Habing (1996), el contenido molecular ha sido tratado por Olofsson (1996a,b), y la química circunestelar ha sido objeto de revisión por Glassgold (1996). El libro *Asymptotic giant branch stars* (Habing & Olofsson 2004) ofrece también una revisión reciente sobre la química circunestelar en el Cap. 5, escrito por T. J. Millar, y sobre las envolturas

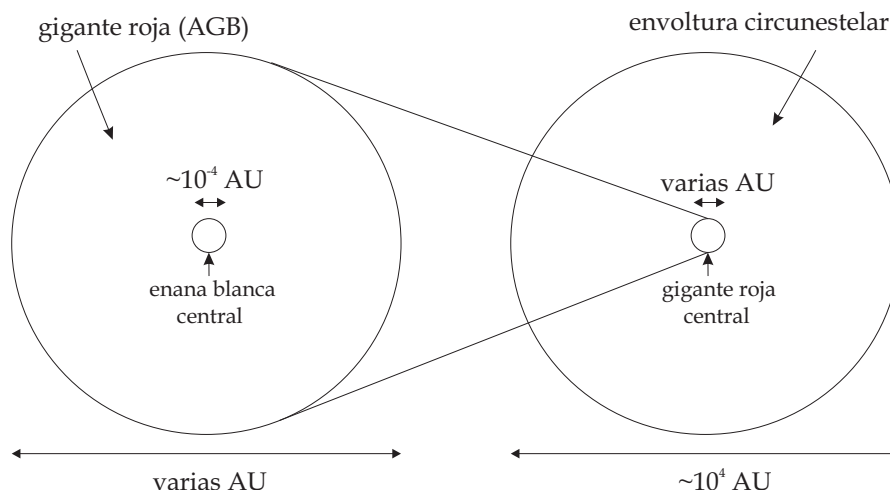


FIGURA 2.6: Esquema con una comparación de tamaños entre los sistemas núcleo-estrella y estrella-envoltura, para una estrella AGB típica. Figura adaptada a partir de Iben (1987).

circunestelares en general en el Cap. 7, escrito por H. Olofsson.

Una estrella gigante roja de tipo AGB puede considerarse como una enana blanca de C/O inmersa en una envoltura convectiva gigante de hidrógeno. Curiosamente, la relación de tamaños entre la enana blanca central y la gigante roja es similar a la que existe entre la estrella gigante roja y la envoltura circunestelar (ver Fig. 2.6). En ambos casos la relación de tamaños está en torno a un factor 10,000. No obstante, la física que tiene lugar en la envoltura convectiva es obviamente muy distinta de la que ocurre en la envoltura circunestelar. La superficie estelar que separa ambas envolturas delimita además regiones totalmente diferentes. Hacia dentro la materia está muy caliente, en forma de plasma o parcialmente recombinada y la elevada opacidad a todas las frecuencias impide obtener información del interior mediante fotones. Hacia afuera la materia está fría, en forma de moléculas y partículas sólidas de polvo, y la opacidad a longitudes de onda largas (no absorbidas por el polvo) es lo suficientemente pequeña como para que escape radiación desde todas las partes de la envoltura transportando información sobre ellas.

Las envolturas circunestelares alcanzan, por lo general, grandes tamaños, extendiéndose desde la superficie de la estrella hasta distancias algo menores de 1 parsec. A lo largo de la envoltura, las distintas regiones cubren un amplio rango de condiciones físicas. En las zonas más cercanas a la superficie estelar el gas tiene temperaturas de unos pocos miles de grados Kelvin (~ 2000 K) y la presión es del orden de μ bares (i.e. la densidad de partículas por cm^3 es $> 10^{12}$), mientras que en las regiones más alejadas las condiciones son las típicas del medio interestelar, i.e. temperaturas menores de ~ 30 K y densidades de unas pocas partículas por cm^3 . Además, dependiendo de la región de la envoltura, el tipo de procesos físicos que tienen lugar así como la composición química del material circunestelar son completamente diferentes.

En la Fig. 2.7 se muestra un esquema de una envoltura circunestelar en que ésta ha sido dividida en tres regiones distintas. Los límites entre ellas son un tanto arbitrarios ya que no corresponden a un cambio brusco de ninguna propiedad. No obstante, los procesos físicos y químicos que ocurren en cada una de ellas son bien distintos. La **atmósfera estelar** comprende la región del entorno cercano a la superficie de la estrella, típicamente entre la fotosfera ($1 R_*$) hasta una distancia de $1.2-1.3 R_*$. Por atmósfera estelar nos referimos a la parte estática de la atmósfera, en la que el gas se encuentra en una situación de equilibrio hidrostático. Debido a las elevadas temperaturas y densidades existentes en esta región la materia se encuentra en equilibrio químico, fundamentalmente en estado molecular. La **envoltura interna** se extiende

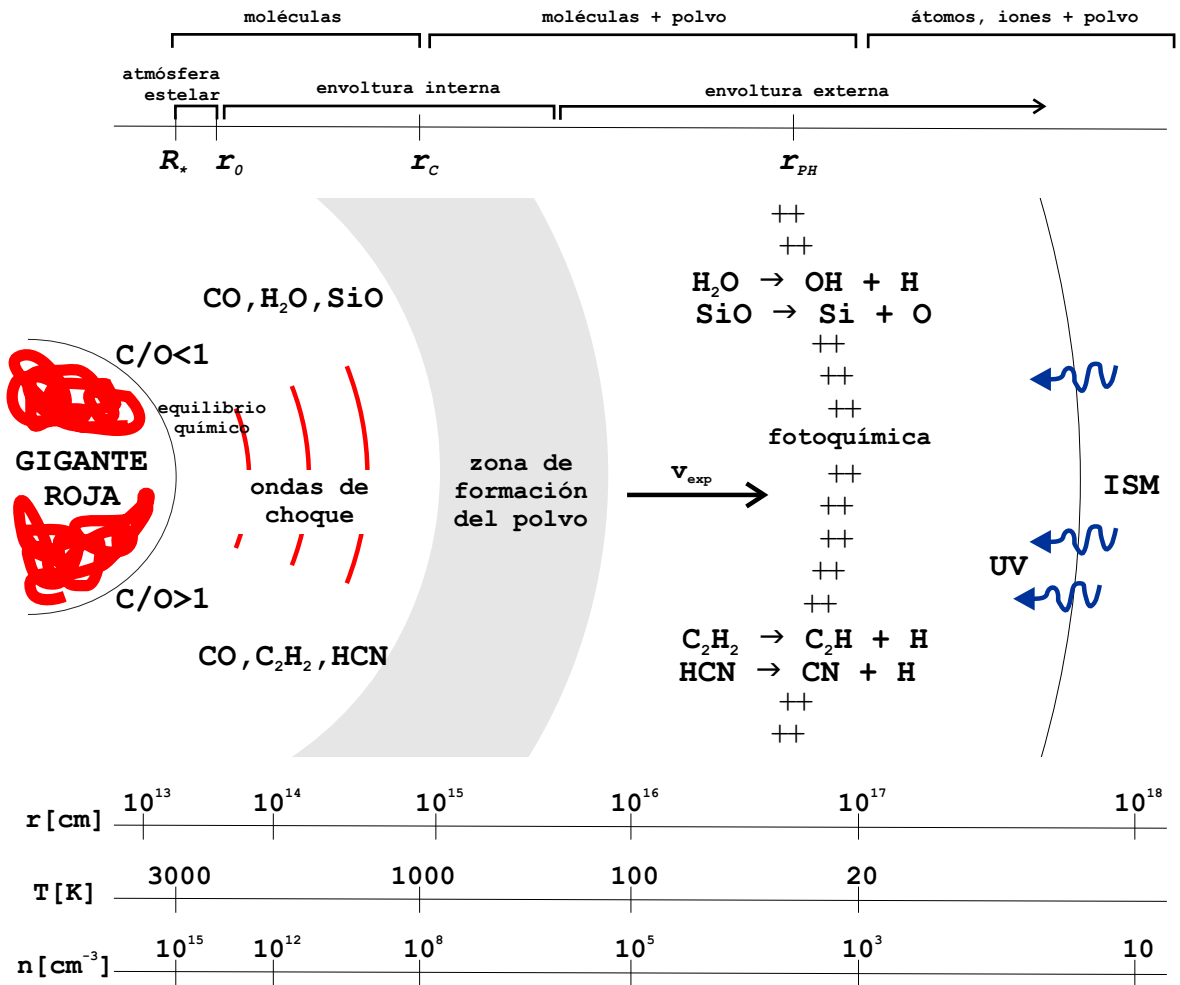


FIGURA 2.7: Esquema de una envoltura circunestelar en torno a una estrella AGB. La envoltura se considera dividida en atmósfera estelar, envoltura interna, y envoltura externa. En el eje superior se indica la posición de varias regiones significativas: R_* es la superficie de la estrella, r_0 indica el final de la atmósfera estelar, r_c es el radio de condensación del polvo, y r_{ph} indica la región en que las moléculas comienzan a ser fotodisociadas por el campo ultravioleta interestelar.

desde la región en que termina la atmósfera estática hasta una distancia de unos cuantos radios estelares, típicamente entre 5 y 20 R_* , en donde el viento estelar se ha desarrollado plenamente y el gas ha alcanzado la velocidad de expansión terminal. En esta parte de la envoltura tienen lugar los procesos que dan lugar a la formación del viento estelar: ondas de choque asociadas a la pulsación estelar así como condensación de partículas sólidas de polvo. Por último, la **envoltura externa**, más fría y menos densa (< 100 K, $< 10^5$ cm⁻³) se extiende a partir de la zona de formación del polvo hasta regiones muy alejadas de la estrella en que el material molecular es destruido debido al campo ultravioleta interestelar y en que el medio circunestelar comienza a confundirse con el medio interestelar.

2.4.1 Estructura física

§ Temperatura

La temperatura en una envoltura circunestelar varía desde los 2000-3000 K alcanzados en la superficie de la estrella AGB hasta unos pocos grados Kelvin en las partes más externas. Dado que el material circunestelar está constituido por una mezcla de gas y polvo, resulta

necesario distinguir entre la temperatura de los granos de polvo y la temperatura cinética de las partículas de gas ya que, de forma general, ambas son diferentes entre sí. En ambos casos, la temperatura viene dada por los distintos procesos de enfriamiento y calentamiento que sufre cada uno de los dos tipos de partículas.

En el caso de los granos de polvo el balance de energía está dominado por la interacción con los fotones emitidos por la estrella AGB. Así, la temperatura del polvo depende principalmente de las propiedades ópticas del polvo, así como de la columna de densidad de polvo y del espectro estelar emergente. En equilibrio radiativo el calentamiento de los granos producido por la absorción de luz estelar está equilibrado con el enfriamiento debido a la emisión térmica (e.g. Rowan-Robinson & Harris 1982; Höfner 2007):

$$\underbrace{\int_0^\infty \kappa_\lambda J_\lambda d\lambda}_{\text{absorcion}} = \underbrace{\int_0^\infty \kappa_\lambda B_\lambda(T_d) d\lambda}_{\text{emision}} \quad (2.17)$$

donde λ es la longitud de onda, κ_λ es el coeficiente de absorción del polvo (sección eficaz de absorción por unidad de masa de polvo), T_d es la temperatura del polvo, $B_\lambda(T)$ es la intensidad correspondiente a un cuerpo negro a una temperatura T , y J_λ es el campo de radiación en que está inmerso el polvo. En el límite ópticamente delgado se cumple que $J_\lambda \sim W(r)B_\lambda(T_*)$, i.e. el campo de radiación corresponde al de la estrella, aproximado por el de un cuerpo negro a una temperatura T_* , diluido geoméricamente según el factor $W(r) = 0.5 (1 - \sqrt{1 - (R_*/r)^2})$, donde R_* es el radio de la estrella AGB. Obviamente esta aproximación ignora el efecto de la opacidad del polvo, que para regiones alejadas de la estrella hará que el campo de radiación sea sustancialmente diferente de $W(r)B_\lambda(T_*)$. Haciendo uso del coeficiente de absorción promediado según la ley de Planck $\bar{\kappa}_\lambda$ ² se llega a la siguiente expresión, válida en el límite ópticamente delgado:

$$W(r)\bar{\kappa}_\lambda(T_*)T_*^4 = \bar{\kappa}_\lambda(T_d)T_d^4 \quad (2.18)$$

El coeficiente de absorción del polvo κ_λ puede aproximarse en el rango espectral en que la estrella emite el máximo flujo mediante la expresión $\kappa_\lambda \propto \lambda^{-p}$, donde el exponente p es característico del tipo de material del que están formados los granos de polvo (e.g. Höfner 2007). Haciendo uso de esta expresión para κ_λ es posible llegar a que $\bar{\kappa}_\lambda(T_*)/\bar{\kappa}_\lambda(T_d) = (T_*/T_d)^p$, ver e.g. pág. 163 de Lamers & Cassinelli (1999). Si además aproximamos el factor de dilución geométrico como $W(r) \sim (R_*/2r)^2$ (válido para aquellas regiones suficientemente alejadas de la superficie estelar, en general la aproximación es buena para $r > 2R_*$), es posible expresar la temperatura del polvo T_d en función del radio r como:

$$T_d(r) = T_* \left(\frac{2r}{R_*} \right)^{-\frac{2}{4+p}} \quad (2.19)$$

En aquellas envolturas circunestelares con una importante cantidad de polvo, i.e. con una elevada opacidad a la luz estelar, la Ec. (2.19) es una buena aproximación únicamente en las regiones más internas en que el polvo circunestelar aún es parcialmente transparente a la radiación de la estrella. Resulta interesante hacer notar que en el caso en que $p = 0$, se recupera la expresión para la temperatura de la radiación T_{rad} , afectada por la dilución geométrica pero despreciando

²El coeficiente de absorción κ_λ promediado según la ley de Planck se define de acuerdo a la expresión $\bar{\kappa}_\lambda = \int_0^\infty \kappa_\lambda B_\lambda(T) d\lambda / \int_0^\infty B_\lambda(T) d\lambda$. Del mismo modo es posible promediar según la ley de Planck otras magnitudes como, por ejemplo, la eficiencia de presión de radiación Q_{pr} , introducida previamente en la Ec. (2.5).

el efecto de la opacidad de la envoltura:

$$T_*^4 = W(r)T_{\text{rad}}^4 \quad ; \quad T_{\text{rad}} \propto r^{-0.5} \quad \text{para } r > 2R_* \quad (2.20)$$

La Ec. (2.19) resulta útil para determinar la localización del radio de condensación del polvo r_c , i.e. el radio en que la temperatura del polvo T_d es igual a la temperatura de condensación T_c (por debajo de la cual se produce la condensación). Así, en el caso de envolturas circunestelares ricas en carbono los granos de polvo están constituidos principalmente por carbono amorfo, para los cuales la temperatura de condensación T_c está en torno a 1500 K y el parámetro $p \sim 1$, de modo que asumiendo $T_* = 2500$ se obtiene que $r_c \sim 2 R_*$. En las zonas internas de envolturas en torno a estrellas de tipo C, la temperatura del polvo viene además dada por $T_d \propto r^{-0.4}$, i.e. es mayor que la temperatura de la radiación T_{rad} dada por la Ec. (2.20). En este caso en que la temperatura del polvo es mayor que T_{rad} se dice que el polvo sufre un efecto invernadero. Del mismo modo, cuando $T_d < T_{\text{rad}}$ se dice que existe un efecto invernadero inverso (e.g. McCabe 1982). En envolturas en torno a estrellas de tipo M, el polvo está formado por silicatos de tipo olivina ($\text{Mg}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{SiO}_4$), i.e. $T_c \sim 1000$ K mientras que el parámetro p varía dependiendo del contenido en Fe entre 2 (para MgFeSiO_4) y -1 (para Mg_2SiO_4). Así, la composición química del polvo resulta crítica ya que en el primer caso el polvo condensaría muy lejos de la estrella, a partir de $8 R_*$, mientras que en el segundo lo haría a partir de $2 R_*$ (ver Höfner 2007 para más detalles).

La expresión analítica dada por la Ec. (2.19) no resulta útil para obtener la distribución radial de la temperatura del polvo a lo largo de toda la envoltura. Para tal fin resulta necesario resolver de forma numérica el transporte de la radiación teniendo en cuenta el efecto de la opacidad del polvo (e.g. Rowan-Robinson & Harris 1982; Ivezić & Elitzur 1997).

En el caso de las partículas en fase gas la temperatura cinética viene determinada por el balance de energía, que según la primera ley de la termodinámica puede expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{du}{dt} = \frac{P}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} + \frac{dq}{dt} \quad (2.21)$$

donde t es el tiempo, u es la energía interna por unidad de masa, P es la presión, ρ es la densidad (masa de gas por unidad de volumen), y q es el calor ganado o perdido por unidad de masa de partículas en fase gas. En la Ec. (2.21), el primer término de la parte izquierda corresponde al trabajo realizado por el gas durante la expansión mientras que el segundo término da cuenta de la energía intercambiada por las partículas de gas con su entorno. La Ec. (2.21) puede reescribirse de la siguiente manera (ver e.g. Goldreich & Scoville 1976):

$$\underbrace{\frac{d}{dt} \left(u_{\text{tras}}(T) + u_{\text{rot}}(T) + u_{\text{vib}}(T) + u_{\text{el}}(T) \right)}_{\text{energía interna}} = \underbrace{-\frac{kT}{m_g} \left(\frac{dv}{dr} + \frac{2v}{r} \right)}_{\text{trabajo}} + \underbrace{\left(\frac{H - C}{\rho} \right)}_{\text{calor}} \quad (2.22)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura cinética del gas, m_g la masa de las partículas de gas, r el radio, y v la velocidad radial. La energía interna por unidad de masa está expresada como suma de varias contribuciones: energía traslacional ($u_{\text{tras}} = \frac{3}{2} \frac{kT}{m_g}$), rotacional (u_{rot}), vibracional (u_{vib}), y electrónica (u_{el}). La expresión correspondiente al término de trabajo proviene de considerar la ecuación de continuidad y la ley de los gases ideales. Por último, el término correspondiente al calor por unidad de masa está expresado en función de la tasa de energía ganada (calentamiento H) y perdida (enfriamiento C) por el gas por unidad de volumen.

La evaluación de la energía interna requiere de varias consideraciones. Dado que en las envolturas circunestelares las temperaturas son de forma general < 3000 K, la contribución de la energía electrónica u_{el} a la energía interna es despreciable. De este modo, en el caso de partículas monoatómicas la evaluación de la energía interna es inmediata ($u = \frac{3}{2} \frac{kT}{m_g}$). No obstante, en las envolturas circunestelares el gas está en estado fundamentalmente molecular, de modo que la mayor parte de las partículas en fase gas serán moléculas de H_2 , y en menor medida de CO. Una cierta fracción del hidrógeno podría estar en forma atómica, aunque observaciones de la línea de H atómico a $\lambda = 21$ cm indican que el hidrógeno debe estar mayoritariamente en forma de H_2 (e.g. Glassgold & Huggins 1983; Glassgold 1996; Gérard & Le Bertre 2006). Por lo tanto, la mayor parte de la energía interna por unidad de masa del gas está contenida en moléculas de H_2 . Dada la peculiar distribución de los niveles de energía de H_2 ($\Delta E_{rot}/k > 300$ y $\Delta E_{vib}/k > 3000K$) la contribución de la energía vibracional u_{vib} a la energía interna es despreciable en la mayor parte de la envoltura (únicamente contribuirá de forma apreciable en las regiones muy cercanas a la superficie estelar), mientras que la contribución de la energía rotacional u_{rot} únicamente será importante para temperaturas mayores de ~ 300 K, i.e. en la envoltura interna pero no en las regiones más externas y frías que conforman la mayor parte de la envoltura circunestelar. Así, en la envoltura externa la evaluación de la energía interna es inmediata ($u = \frac{3}{2} \frac{kT}{m_g}$, de forma análoga al caso de partículas monoatómicas) mientras que para las regiones más internas resulta necesario introducir una corrección debido a la contribución de la energía rotacional de las moléculas de H_2 .

Por otra parte, para poder resolver la Ec. (2.22) y obtener la variación de la temperatura del gas con el radio resulta imprescindible identificar los principales procesos de calentamiento y enfriamiento del gas y estimar las tasas H y C . En envolturas circunestelares el principal proceso de calentamiento de las partículas de gas es la fricción con los granos de polvo. El enfriamiento ocurre principalmente por la emisión en transiciones de rotación y vibración de moléculas polares, principalmente CO junto con otras especies abundantes como H_2O o HCN, dependiendo de si la estrella AGB es rica en oxígeno o carbono. El enfriamiento del gas circunestelar debido a la emisión en transiciones de rotación de H_2 es poco eficiente debido a los elevados tiempos de vida de los estados excitados.

Una vez evaluada la energía interna y las tasa de calentamiento y enfriamiento H y C es posible resolver de forma numérica la Ec. (2.22) y obtener la variación con el radio de la temperatura del gas a lo largo de la envoltura (e.g. Goldreich & Scoville 1976; Kwan & Linke 1982). En general es posible, al menos para una región concreta de la envoltura, representar la variación radial de la temperatura del gas mediante una ley de potencias del tipo:

$$T(r) = T_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^{-\alpha} \quad (2.23)$$

donde T_0 es la temperatura cinética en el punto r_0 mientras que el exponente α varía generalmente entre 0.5 y 1.

Resulta ilustrativo analizar algunas situaciones límite para la temperatura del gas. Un caso límite es aquel en que la envoltura se comporta de forma *isoterma*, i.e. $dq/dt \neq 0$ y el gas se encuentra en equilibrio con la radiación de modo que la temperatura del gas es igual a la temperatura de la radiación T_{rad} en cualquier punto de la envoltura. La temperatura de la radiación puede evaluarse dentro de la aproximación de la atmósfera gris de Eddington como (e.g. Fleischer et al. 1992):

$$T_{rad}^4 = T_*^4 \left(W(r) + \frac{3}{4} \tau(r) \right) \quad (2.24)$$

donde $\tau(r)$ es la profundidad óptica (independiente de la frecuencia en esta aproximación de atmósfera gris) desde $r = \infty$ hasta r (i.e. $\tau(\infty) = 0$), T_* es la temperatura efectiva de la estrella AGB, y $W(r)$ es el coeficiente de dilución geométrica definido anteriormente en esta misma sección. Resulta interesante hacer notar que en el límite ópticamente delgado, i.e. $\tau_L(r) \sim 0$, se recupera la expresión dada por la Ec. (2.20) para la temperatura de la radiación, en que $T \propto r^{-0.5}$. Por otra parte, en el límite en que $dq/dt \rightarrow 0$ (i.e. el intercambio de energía entre el gas y su entorno ocurre de forma muy lenta) la envoltura se comporta de forma **adiabática**. En este caso, si expresamos la energía interna por unidad de masa como: $u = \phi kT/m_g$ (donde ϕ es un coeficiente que da cuenta de la suma de las distintas contribuciones a la energía interna total, i.e. $\phi = \phi_{\text{tras}} + \phi_{\text{rot}} + \phi_{\text{vib}} + \dots$)³ y se desprecia el gradiente radial de velocidad $\frac{dv}{dr}$ en la Ec. (2.22), lo cual es válido para la mayor parte de la envoltura que se expande a velocidad constante, entonces se obtiene la siguiente expresión para la variación con el radio de la temperatura del gas:

$$T(r) = T_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^{-2/\phi} \quad ; \quad T(r) = T_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^{-4/3} \quad \text{para } \phi = 3/2 \quad (2.25)$$

la cual es válida en el caso en que el enfriamiento debido a la expansión adiabática domine la termodinámica del gas circunestelar.

§ Densidad de partículas

En una envoltura circunestelar la densidad de partículas varía enormemente con el radio, desde valores superiores a 10^{15} cm^{-3} , alcanzados en las inmediaciones de la superficie estelar, hasta unas pocas partículas por cm^3 en las partes más externas de la envoltura. En general, la densidad cae al aumentar el radio aunque la forma exacta en que cae es diferente dependiendo de la región en que nos encontremos.

En la **atmósfera estelar** el gas se encuentra en una situación de equilibrio hidrostático, i.e. está gobernado por la ecuación:

$$dP = -\rho g(r) dr \quad (2.26)$$

donde P es la presión del gas, ρ es la densidad (masa de gas por unidad de volumen), r el radio, y $g(r)$ la gravedad local, i.e. $g(r) = GM_*/r^2$. Haciendo uso de la ecuación de los gases ideales y asumiendo una variación radial de la temperatura según la Ec. (2.23), con $r_0 = R_*$ y $T_0 = T_*$, se obtiene la siguiente ecuación para la densidad de partículas n en función del radio r :

$$n(r) = n(R_*) \left(\frac{r}{R_*} \right)^\alpha \exp \left\{ - \frac{GM_* \langle m_g \rangle}{kT_* R_* (1 - \alpha)} \left[1 - \left(\frac{R_*}{r} \right)^{(1-\alpha)} \right] \right\} \quad (2.27)$$

donde $\langle m_g \rangle$ es la masa promedio de las partículas de gas. Según la Ec. (2.27) en la región de la atmósfera estelar la densidad cae de forma exponencial al aumentar el radio, como corresponde a una situación de equilibrio hidrostático. Por lo tanto, la variación radial de la densidad en la región de la atmósfera estelar estática viene dada por parámetros fundamentales de la

³Tal y como hemos definido ϕ , en el límite clásico cada grado de libertad contribuye al coeficiente ϕ con 1/2, i.e. para un gas de partículas diatómicas $\phi_{\text{tras}} = 3/2$, $\phi_{\text{rot}} = 2/2$, y $\phi_{\text{vib}} = 1/2$. No obstante, el límite clásico únicamente es válido para $T \gg \theta$, donde θ es la temperatura característica, bien de la rotación ($\theta_{\text{rot}} = B/k$, donde B es la constante de rotación), o de la vibración ($\theta_{\text{vib}} = h\nu/k$, donde ν es la frecuencia fundamental de vibración). En la práctica, en envolturas circunestelares no se alcanza el límite clásico de modo que el coeficiente ϕ será igual a la contribución de traslación junto con una contribución debida a la rotación de las moléculas de H_2 que únicamente será importante en las zonas internas y calientes de la envoltura, i.e. $\phi = 3/2 + \phi_{\text{rot}}$.

estrella AGB, tales como M_* , R_* , y T_* . Una vez que estos parámetros son conocidos, la mayor fuente de incertidumbre proviene del valor de la densidad en la fotosfera de la estrella, $n(R_*)$. Este parámetro es difícilmente derivable a partir de observaciones ya que la presencia de la envoltura circunestelar, inherente a la fase AGB, impide la observación directa del material de la fotosfera. No obstante, es posible derivar un valor para la densidad en la fotosfera mediante la construcción de un modelo (estático en una primera aproximación ya que esta región comprende la parte estática de la atmósfera) de atmósfera estelar. Así, el valor de $n(R_*)$ se obtiene integrando la ecuación de equilibrio hidrostático (Ec. 2.26) junto con la ecuación de transporte de radiación ($d\tau = -\kappa\rho dr$, donde τ es la profundidad óptica y κ el coeficiente de absorción, ambos independientes de la frecuencia en la aproximación de atmósfera gris) desde el exterior de la atmósfera hasta alcanzar la fotosfera ($r = R_*$), definida mediante la condición de contorno $\tau(R_*) = 2/3$. Típicamente, la densidad de partículas en la fotosfera de una estrella AGB está en torno a 10^{14} - 10^{16} cm^{-3} (e.g. Soker & Harpaz 1999).

En la **envoltura interna** la distribución radial de la densidad es realmente compleja, a diferencia de lo que ocurre en la atmósfera estelar estática y en la envoltura externa (ver más adelante) en donde la densidad varía con el radio de acuerdo a expresiones analíticas sencillas. Por envoltura interna nos referimos a la parte extendida, más allá de lo que le correspondería en equilibrio hidrostático, de la atmósfera estelar. Esta región está afectada por la pulsación estelar de modo que en ella coexiste material impulsado hacia al exterior por ondas de choque junto con material en caída debido a la gravedad de la estrella. Además en la envoltura interna ocurre la formación del polvo, lo que afecta de manera drástica a la extensión de la atmósfera y a las densidades alcanzadas. En general, resulta complicado derivar densidades de partículas en estas regiones tan internas mediante observaciones astronómicas, principalmente debido a la opacidad del resto del material circunestelar. Desde un punto de vista teórico, los modelos dinámicos de atmósferas estelares proporcionan valores para la densidad en función del radio (e.g. Bowen 1988; Höfner et al. 2003). Al tratarse de modelos dependientes del tiempo, la densidad de partículas obtenida depende de la posición y del tiempo, de modo que para obtener el perfil radial de densidad resulta necesario promediar en el tiempo. No obstante, los perfiles obtenidos de esta manera son a menudo discontinuos debido a la influencia de las ondas de choque, de modo que no proporcionan una ley clara que gobierne la variación radial de la densidad en esta región. A pesar de esto, es posible obtener aproximaciones analíticas a partir de los resultados de los modelos numéricos. Un ejemplo es la expresión propuesta por Cherchneff et al. (1992) a partir de la ley de equilibrio hidrostático en la que se utiliza una escala de altura (la altura en la que la densidad ha caído en un factor e) dinámica, a diferencia de la escala de altura estática utilizada en la región de la atmósfera estelar:

$$n(r) = n(r_0) \exp \left\{ - \frac{GM_* \langle m_g \rangle (1 - \gamma^2)}{kT_* R_*^\alpha r_0^{1-\alpha} (1 - \alpha)} \left[1 - \left(\frac{r_0}{r} \right)^{(1-\alpha)} \right] \right\} \quad (2.28)$$

donde r_0 es el radio en que comienza la envoltura interna (i.e. donde termina la atmósfera estática) y el parámetro adimensional γ es igual a la relación entre la fuerza de las ondas de choque Δv y la velocidad de escape v_e .

En la **envoltura externa** el viento estelar está plenamente desarrollado y la envoltura se expande a velocidad constante, de modo que la densidad de partículas no viene ya gobernada por el equilibrio hidrostático sino por la ecuación de continuidad, i.e. la densidad varía con r^{-2} de acuerdo a la expresión:

$$n(r) = \left(\frac{\dot{M}}{4\pi \langle m_g \rangle v_{\text{exp}}} \right) \frac{1}{r^2} \quad (2.29)$$

donde \dot{M} es la tasa de pérdida de masa, $\langle m_g \rangle$ es la masa promedio de las partículas de gas, y v_{exp} es la velocidad de expansión terminal. La Ec. (2.29) describe adecuadamente la variación radial de la densidad en el caso ideal en que la pérdida de masa ocurra de forma esférica y sea un proceso estacionario, i.e. \dot{M} no varíe con el tiempo. Aunque existen evidencias tanto de envolturas circunestelares con una morfología no esférica (e.g. Olofsson 1996a) como de variaciones de \dot{M} en escalas de tiempo que van desde unos cuantos años hasta unos pocos miles de años (Hale et al. 1997; Mauron & Huggins 2000), en la mayor parte de envolturas la Ec. (2.29) es esencialmente válida y proporciona una estimación razonable de la densidad de partículas en la envoltura externa.

§ Velocidad de expansión

Las envolturas circunestelares pueden dividirse en dos regiones diferentes en lo que respecta a la dinámica. En la envoltura interna se encuentra la región de aceleración en la que el gas incrementa su velocidad de expansión de forma progresiva, mientras que más allá de ésta se extiende el resto de la envoltura que se expande a velocidad constante.

En general, el gas alcanza rápidamente la velocidad terminal una vez que la mayor parte del polvo ha condensado. En estrellas AGB como IRC +10216 las observaciones indican que el gas ha alcanzado la velocidad terminal de la envoltura a partir de unos 14 radios estelares (Keady et al. 1988; Keady & Ridgway 1993). Del mismo modo, los modelos dinámicos de envolturas circunestelares, ya sean modelos sencillos en que la pulsación estelar no está incluida (Kwok 1975; Goldreich & Scoville 1976; Justtanont et al. 1994) o bien modelos dinámicos más complejos para atmósferas estelares de estrellas variables de tipo Mira (Bowen 1988; Höfner et al. 2003), indican igualmente que la región de aceleración se extiende hasta unos pocos radios estelares de la estrella, típicamente hasta 5-20 R_* . En primera aproximación, resulta razonable asumir que la velocidad de expansión en esta zona de aceleración varía de acuerdo a la siguiente expresión:

$$v(r) = v_{\text{exp}} \sqrt{1 - \frac{r_0}{r}} \quad (2.30)$$

donde v_{exp} es la velocidad terminal de expansión y r_0 es el radio de condensación del polvo, según veíamos en la Sec. 2.3 (ver también Habing et al. 1994).

Más allá de la región de aceleración la velocidad de expansión del gas permanece constante a lo largo del resto de la envoltura circunestelar. Las observaciones a longitudes de onda milimétricas, principalmente a través de transiciones rotacionales de CO, indican que para la mayor parte de envolturas circunestelares la velocidad terminal se sitúa entre 5 y 30 km s⁻¹ (ver Sec. 2.2 y Fig. 2.4). Dado que la velocidad de expansión es constante en la mayor parte de la envoltura, la posición radial y el tiempo están relacionados linealmente según la ecuación $dt = dr/v_{\text{exp}}$. Así, tomando valores típicos para una envoltura circunestelar, e.g. un radio máximo de 5×10^{17} cm y una velocidad de expansión de 10 km s⁻¹, el tiempo dinámico asociado es de $\sim 10^4$ años, i.e. el gas tarda unos 10,000 años en viajar hasta el final de la envoltura.

§ Extinción

La presencia de polvo en envolturas circunestelares y su interacción con la radiación electromagnética tiene al menos dos efectos. Por una parte la luz estelar se ve fuertemente extinguida de modo que el espectro de la estrella se ve desplazado a mayores longitudes de onda al atravesar la envoltura circunestelar (ver Fig. 2.3). Por otra parte la radiación ultravioleta

interestelar, que ilumina la envoltura desde el exterior, sufre también un efecto de extinción debido al polvo circunestelar de modo que los fotones ultravioletas interestelares únicamente penetran hasta una cierta posición radial en la envoltura (r_{ph} en el esquema de la Fig. 2.7). Este segundo efecto tiene importantes consecuencias para la química circunestelar ya que, de manera genérica, aquellas regiones más internas que r_{ph} estarán protegidas frente a la radiación ultravioleta interestelar mientras que aquellas regiones más externas que r_{ph} estarán expuestas a los fotones ultravioletas de modo que las moléculas sufrirán procesos de fotodisociación y fotoionización. Las longitudes de onda de mayor interés para la química circunestelar son aquellas responsables de la fotodisociación y fotoionización molecular, i.e. entre 912 Å (el corte de Lyman correspondiente a la ionización de HI) y unos 2400 Å (ver e.g. apéndice C de Le Petit et al. 2006). Para una cierta posición en la envoltura la opacidad τ_λ debida al polvo a lo largo de una determinada línea de visión viene dada por:

$$\tau_\lambda = \int_s C_{\text{ext}}(\lambda) n_{\text{d}} ds = \left(\frac{3Q_{\text{ext}}(\lambda)}{4a_{\text{d}}} \frac{\langle m_{\text{g}} \rangle}{\hat{\rho}_{\text{d}} \left(\frac{\rho_{\text{g}}}{\rho_{\text{d}}} \right)} \right) N_{\text{H}_2} \quad (2.31)$$

donde $C_{\text{ext}}(\lambda)$ es la sección eficaz de extinción del polvo a una longitud de onda λ , la cual está relacionada con la sección geométrica de un grano de polvo esférico mediante $C_{\text{ext}}(\lambda) = Q_{\text{ext}}(\lambda) \pi a_{\text{d}}^2$, donde $Q_{\text{ext}}(\lambda)$ es la eficiencia de extinción y a_{d} es el radio del grano de polvo. Ambas, $C_{\text{ext}}(\lambda)$ y $Q_{\text{ext}}(\lambda)$, dependen de la naturaleza y tamaño de los granos de polvo. La opacidad a lo largo de una determinada línea de visión es directamente proporcional a la columna de densidad de granos de polvo ($\int_s n_{\text{d}} ds$) o bien, de modo equivalente, a la columna de densidad de gas N_{H_2} , a través de la relación en masa entre gas y polvo ($\frac{\rho_{\text{g}}}{\rho_{\text{d}}}$), la densidad interna del polvo $\hat{\rho}_{\text{d}}$, y la masa promedio de las partículas de gas $\langle m_{\text{g}} \rangle$, siempre que estos parámetros permanezcan constantes a lo largo de la línea de visión. Por tanto, de manera general, $\tau_\lambda \propto N_{\text{H}_2}$, donde la constante de proporcionalidad depende de la relación entre gas y polvo y de las propiedades físicas y ópticas del polvo.

Una versión empírica equivalente es la conocida expresión $A_V = N_{\text{H}}/1.87 \times 10^{21}$, obtenida por Bohlin et al. (1978) para el medio interestelar del entorno solar, donde N_{H} es la columna de densidad de átomos de hidrógeno en cm^{-2} (i.e. en caso de que todo el hidrógeno esté en forma de H_2 , $N_{\text{H}} = 2 N_{\text{H}_2}$) y en lugar de opacidad en el ultravioleta se utiliza la extinción visual, ambas relacionadas a través de las propiedades ópticas del polvo mediante la expresión^{4,5}: $A_V/1.086 = \left(\frac{Q_{\text{ext}}(5500)}{Q_{\text{ext}}(1000)} \right) \tau_{1000}$.

Dependiendo de la atenuación del campo ultravioleta interestelar en una cierta región de la envoltura circunestelar, las moléculas serán fotodisociadas o fotoionizadas de forma más o menos eficaz. De forma genérica, la tasa de fotodisociación/ionización $\Gamma_i(P)$ para una especie i en un punto P depende del campo ultravioleta en ese punto:

$$\Gamma_i(P) = \int_{912}^{\lambda_i} 4\pi J_\lambda(P) \sigma_i(\lambda) d\lambda \quad ; \quad J_\lambda(P) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} I_\lambda(\Omega) e^{-\tau_\lambda(\Omega)} d\Omega \quad (2.32)$$

donde $J_\lambda(P)$ es la intensidad específica media a una longitud de onda λ en el punto P , i.e. es la intensidad específica $I_\lambda(\Omega)$ atenuada por la opacidad $\tau_\lambda(\Omega)$, integrada a todas las direcciones,

⁴Para referirnos a la opacidad τ y eficiencia de extinción Q_{ext} en las bandas del ultravioleta lejano y del visible lo haremos mediante longitudes de onda representativas de cada banda, 1000 y 5500 Å respectivamente.

⁵La extinción visual A_V expresada en magnitudes es igual a $1/(\ln 2.512) = 1.086$ veces la opacidad en el visible τ_{5500} , debido a que la opacidad es un sistema logarítmico con base e mientras que el sistema de magnitudes usado para la extinción tiene una base $100^{1/5} \sim 2.512$.

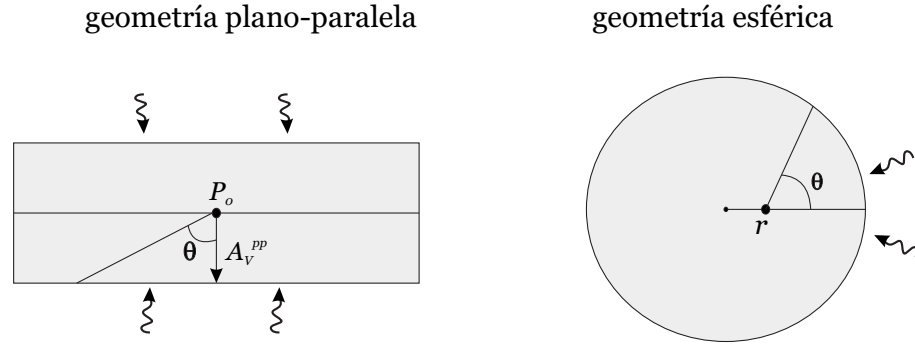


FIGURA 2.8: Esquema en que se muestran las geometrías plano-paralela y esférica en lo que respecta al transporte de radiación ultravioleta.

y dividida por 4π . Ambas, $J_\lambda(P)$ y $I_\lambda(\Omega)$, tienen unidades cgs de fotones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{\AA}^{-1} \text{sr}^{-1}$. Por otra parte, $\sigma_i(\lambda)$ es la sección eficaz de fotodisociación/ionización de la especie i , que puede mostrar una distribución continua a lo largo de la banda ultravioleta (i.e. cualquier fotón con una longitud de onda menor que un cierto umbral λ_i fotodisocia/ioniza a la especie i) o bien discreta (i.e. la especie i se fotodisocia por líneas).

Por lo tanto, para evaluar la tasa de fotodisociación/ionización es necesario conocer la sección eficaz correspondiente y resolver el transporte de la radiación ultravioleta para calcular el campo $J_\lambda(P)$ en cada punto P . Esto último implica una cierta complejidad ya que depende de las condiciones físicas y químicas concretas de cada objeto. En la práctica, se suelen calcular las tasas de fotodisociación/ionización de las distintas especies para el caso de una nube interestelar estándar con geometría plano-paralela (ver esquema en Fig. 2.8) y expresarlas en función de la extinción visual A_V existente en la dirección normal a la superficie de la nube (e.g. Roberge et al. 1991). La nube se supone iluminada en ambas caras por el campo ultravioleta interestelar estándar I_λ de Draine (1978), dado por la expresión:

$$I_\lambda^0 = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{3.2028 \times 10^{15}}{\lambda^3} - \frac{5.1541 \times 10^{18}}{\lambda^4} + \frac{2.0546 \times 10^{21}}{\lambda^5} \right) \quad (2.33)$$

donde λ está expresado en \AA y I_λ^0 en fotones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{\AA}^{-1} \text{sr}^{-1}$. En astrofísica es habitual expresar la intensidad del campo ultravioleta con respecto a I_λ^0 (e.g. ver Le Petit et al. 2006)⁶, i.e. $I_\lambda = \chi I_\lambda^0$ donde χ es el factor de intensificación (o debilitamiento) con respecto al campo ultravioleta interestelar estándar de Draine (1978). Así, las tasas de fotodisociación/ionización de las distintas especies calculadas para una geometría plano-paralela suelen encontrarse en la literatura expresadas en función de la extinción visual de acuerdo a la ecuación:

$$\Gamma_i(A_V) = \chi \alpha_i \exp(-\gamma_i A_V) \quad (2.34)$$

donde los coeficientes α_i y γ_i son característicos de cada especie i (e.g. Roberge et al. 1991; Woodall et al. 2007).

La expresión (2.34) es válida para calcular las tasas de fotodisociación/ionización de distintas especies situadas en un punto P_0 en una nube con geometría plano-paralela, donde la extinción visual se mide a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie

⁶Nótese que la expresión para la intensidad específica del campo de Draine (1978) que figura en el apéndice C de Le Petit et al. (2006) contiene una errata. Así, el primer coeficiente numérico no es 6.300×10^7 , lo cual produce valores negativos de I_λ para longitudes de onda cercanas a 912\AA , sino 6.362×10^7 . Por otra parte, la expresión (2.33) resulta adecuada para $\lambda < 2000 \text{\AA}$. Para mayores longitudes de onda existen otras expresiones que reproducen mejor el campo de radiación interestelar (e.g. Le Petit et al. 2006).

de la nube (ver Fig. 2.8). Sin embargo, la mayor parte de envolturas circunestelares muestran una geometría aproximadamente esférica en lugar de plano-paralela. En una primera aproximación puede ignorarse el efecto de la geometría. En este caso, para calcular las tasas de fotodisociación/ionización en una posición dada por el radio r , en geometría esférica, se puede evaluar la extinción visual A_V medida desde el punto r hacia el exterior en la dirección radial (e.g. mediante la relación $A_V = N_{\text{H}}/1.87 \times 10^{21}$ de Bohlin et al. 1978) e insertarlo en la Ec. (2.34).

En una segunda aproximación puede considerarse el efecto de la geometría para calcular las tasas de fotodisociación/ionización en un punto r de una envoltura circunestelar a partir de la expresión dada por la Ec. (2.34). Una manera de proceder consiste en encontrar expresiones para el campo ultravioleta $4\pi J_{\text{UV}}$ (donde $J_{\text{UV}} = \int_{912}^{2400} J_{\lambda} d\lambda$) en el punto P_0 en geometría plano-paralela y en la posición r en geometría esférica e igualar ambas (ver Fig. 2.8). De esta manera es posible evaluar cuál es la extinción visual A_V^{pp} , a insertar en la Ec. 2.34, que en geometría plano-paralela produce un campo ultravioleta en el punto P_0 igual al campo ultravioleta en el punto r para una geometría esférica. Podemos expresar esto mediante la igualdad (ver apéndice B de Agúndez & Cernicharo 2006)⁷:

$$\underbrace{2\pi I_{\text{UV}}^0 \int_0^{\pi} \sin \theta \exp \left\{ - \beta \frac{A_V^{\text{pp}}}{\cos \theta} \right\} d\theta}_{4\pi J_{\text{UV}}(P_0) \text{ plano-paralela}} = \underbrace{2\pi I_{\text{UV}}^0 \int_0^{\pi} \sin \theta \exp \left\{ - \beta \frac{2N_{\text{H}_2}(r, \theta)}{1.87 \times 10^{21}} \right\} d\theta}_{4\pi J_{\text{UV}}(r) \text{ esferica}} \quad (2.35)$$

donde I_{UV}^0 es la intensidad del campo de Draine (1978) integrada en longitud de onda, i.e. $I_{\text{UV}}^0 = \int_{912}^{2400} I_{\lambda}^0 d\lambda$, y β es una constante igual a $\frac{1}{1.086} \frac{Q_{\text{ext}}(1000)}{Q_{\text{ext}}(5500)}$ que depende de las propiedades ópticas del polvo y relaciona la opacidad en el ultravioleta τ_{1000} con la extinción visual A_V . En el término relativo a la geometría esférica se ha asumido que todo el hidrógeno está como H_2 y que la extinción visual viene dada por la relación $A_V = N_{\text{H}}/1.87 \times 10^{21}$ (Bohlin et al. 1978), aunque dependiendo de la naturaleza del polvo en cada envoltura esta relación puede ser distinta. La evaluación de $N_{\text{H}_2}(r, \theta)$ puede realizarse de forma sencilla para una esfera en que la densidad cae con r^{-2} según la Ec. (2.29). Así, la columna de densidad de gas medida a partir de un punto situado en un radio r a lo largo de una dirección dada por el ángulo θ (ver Fig. 2.8) viene dada por:

$$N_{\text{H}_2}(r, \theta) = \left(\frac{\dot{M}}{4\pi \langle m_g \rangle v_{\text{exp}}} \right) \frac{1}{r \sin \theta} \left[\frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) \right] \quad (2.36)$$

donde los parámetros \dot{M} , $\langle m_g \rangle$, y v_{exp} han sido definidos tras introducir la Ec. (2.29). La Ec. (2.36) diverge en el límite $\theta \rightarrow 0$, en cuyo caso el valor correcto es $N_{\text{H}_2} = \dot{M}/(4\pi \langle m_g \rangle v_{\text{exp}} r)$, valor que resulta adecuado adoptar para $\theta < 0.001\pi$. Asimismo, existe una divergencia en el límite $\theta \rightarrow \pi$, por lo que de cara a evaluar la integral en la Ec. (2.35) resulta razonable asumir que para $\theta > 0.999\pi$ la columna de densidad N_{H_2} es igual al valor que ésta toma cuando $\theta = 0.999\pi$.

Este tipo de corrección geométrica responde a la necesidad de utilizar las tasas de fotodisociación/ionización calculadas en la literatura para una nube con geometría plano-paralela y adaptarlas a la geometría esférica. De manera rigurosa, la evaluación de las tasas Γ_i ha de realizarse a partir de la expresión dada en la Ec. (3.50), i.e. a partir de la sección eficaz de

⁷Hacemos notar que existe una errata en la segunda ecuación de la expresión B2 del apéndice B de Agúndez & Cernicharo (2006). La expresión correcta sería la resultante de sustituir $\sqrt{1 + \cos^2 \theta}$ por $\sqrt{1 - \cos^2 \theta}$ y $-\cos \theta$ por $\cos \theta$, i.e. $\tau_{1000}(r, \theta) = \frac{\tau_{1000} r^*}{r \sin \theta} \left[\frac{\pi}{2} - \arctan \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) \right]$.

cada especie $\sigma_i(\lambda)$ y de la intensidad específica J_λ en cada punto de la envoltura. Sin embargo, la resolución del transporte de radiación ultravioleta no es algo trivial por lo que el uso de expresiones aproximadas es muy útil para estimar las tasas de fotodisociación/ionización de las distintas especies y estudiar su influencia sobre la química circunestelar.

En el caso de especies muy abundantes y que son fotodisociadas por líneas, como H_2 y CO , además de la extinción debida al polvo (dada por la Ec. 2.31), las propias moléculas proporcionan una fuente de opacidad muy importante a las longitudes de onda efectivas para la fotodisociación. En este caso se produce un efecto de auto-apantallamiento, i.e. las moléculas presentes en las regiones más externas en la envoltura absorben los fotones efectivos para la fotodisociación de modo que el radio de fotodisociación r_{ph} para estas especies se desplaza hacia el exterior. Este efecto es muy importante para H_2 y CO , en cuyos casos la tasa de fotodisociación no depende únicamente de la extinción visual sino que es necesario tener en cuenta la columna de densidad de moléculas. Así, en lo que respecta a la fotodisociación de H_2 y CO la Ec. (2.34) es una mala aproximación por lo que han de usarse expresiones más complejas para Γ_i (e.g. Lee et al. 1996).

2.4.2 Composición química

La composición química de las envolturas circunestelares viene determinada por las abundancias elementales y por las condiciones físicas de la envoltura. Las denominadas abundancias cósmicas se refieren generalmente a las abundancias relativas de los distintos elementos químicos determinadas en la fotosfera del Sol, cuyo material se supone representativo de la nebulosa proto-solar así como del medio interestelar y de la mayor parte de estrellas jóvenes. De entre todos los elementos el más abundante es con mucho el hidrógeno, seguido por el helio (10^{-1}), oxígeno (4.6×10^{-4}), carbono (2.5×10^{-4}), nitrógeno (6×10^{-5}), magnesio (3.4×10^{-5}), silicio (3.2×10^{-5}), hierro (2.8×10^{-5}), y azufre (1.4×10^{-5}), donde los números entre paréntesis corresponden a la abundancia expresada en número de átomos con respecto a H (Asplund et al. 2005). Las regiones circunestelares en torno a estrellas evolucionadas son uno de los lugares en donde de forma más evidente las abundancias de los elementos difieren de las abundancias cósmicas ya que, a diferencia de lo que ocurre con las estrellas en secuencia principal, el material circunestelar refleja en gran medida la composición del interior de la estrella y no de la nube a partir de la cual se formó la estrella. Esto ocurre debido a los fenómenos de dragado asociados a los últimos estadios evolutivos de la estrella, que sacan a las superficie de la estrella material procesado en su interior (ver Sec. 2.1). La alteración más significativa de las abundancias elementales, con respecto a las abundancias cósmicas, es el incremento en la abundancia de carbono, que eventualmente puede llegar a ser mayor que la de oxígeno (en el Sol $[\text{C}]/[\text{O}] = 0.54$) dando lugar al fenómeno de las estrellas ricas en carbono. Asimismo, ven incrementada su abundancia elementos como el helio, aquellos sintetizados mediante procesos nucleares de captura lenta de neutrones (procesos s) como Tc y Zr, y en estrellas de baja metalicidad elementos como Ne, Na, o Mg (Herwig 2005). Las relaciones entre las abundancias de distintos isótopos de un mismo elemento también se ven alteradas con respecto a los valores encontrados en la fotosfera del Sol. Así, la abundancia de ^{13}C se ve incrementada de modo que la relación $[^{12}\text{C}]/[^{13}\text{C}]$ toma valores en torno a 20-40 (Milam et al. 2009), comparado con el valor solar, 89. En estrellas masivas en las que el ciclo CNO domina la combustión de hidrógeno, la abundancia de ^{14}N se ve incrementada de forma notable pudiendo llegar a ser superior que la abundancia de oxígeno (en el Sol $[\text{N}]/[\text{O}] = 0.13$), como en el caso de las llamadas estrellas Wolf-Rayet ricas en nitrógeno (Crowther 2007).

En la mayor parte de envolturas circunestelares es razonable asumir que las abundancias elementales permanecen constantes a lo largo de la envoltura, i.e. que la composición elemental en la atmósfera estelar ha sido la misma durante los últimos 10^4 años (tiempo dinámico de la envoltura). No ocurre lo mismo, sin embargo, en lo que respecta a las condiciones físicas, que varían enormemente dependiendo de la posición radial en la envoltura (según veíamos en Sec. 2.4.1), lo que afecta a la composición química que varía igualmente con la posición radial. Según se muestra en el esquema de la Fig. 2.7 en la mayor parte de la envoltura circunestelar la materia está constituida principalmente por moléculas en fase gas (aunque la naturaleza de éstas varía dependiendo de la posición en la envoltura) y por partículas de polvo. En las regiones más externas, la materia pasa a estar preferentemente en forma de átomos neutros o ionizados mientras que las partículas sólidas de polvo se incorporan al medio interestelar sin ser destruidas.

En la región de la atmósfera estelar la temperatura y la densidad son relativamente elevadas ($2000\text{-}3000\text{ K}$, $10^{13}\text{-}10^{15}\text{ cm}^{-3}$) de modo que las colisiones entre las partículas de gas son muy frecuentes y energéticas, y la composición química está gobernada por el equilibrio químico, i.e. únicamente depende de la temperatura, la densidad, y las abundancias elementales, independientemente de cualquier consideración cinética. En una situación de equilibrio químico y para las condiciones físicas de la atmósfera de una estrella AGB la materia está en estado esencialmente molecular. De modo general, las moléculas más abundantes serán aquellas con una mayor estabilidad, esto es, aquellas que posean una elevada energía de disociación y un valor alto de la función de partición (i.e. con enlaces químicos fuertes y un elevado número de niveles energéticos accesibles a la temperatura en cuestión, ver Cap. 3). Los cálculos de equilibrio químico aplicados a las atmósferas de estrellas frías ($T_{\text{ef}} < 4000\text{ K}$) indican que la composición química de éstas es completamente diferente si la relación de abundancias $[\text{C}]/[\text{O}]$ es mayor, menor, o próxima a la unidad (e.g. Tsuji 1973). Esto se debe a la gran estabilidad de la molécula de monóxido de carbono (CO) que, al poseer una alta energía de disociación y una elevada función de partición a $2000\text{-}3000\text{ K}$, alcanza una elevada abundancia y atrapa de manera efectiva la mayor parte del reactivo limitante, ya sea oxígeno o carbono, y permite que el reactivo en exceso forme moléculas oxigenadas en el caso en que $[\text{C}]/[\text{O}] < 1$, o bien moléculas carbonadas si $[\text{C}]/[\text{O}] > 1$. Así, en estrellas de tipo M (ricas en oxígeno) la composición química de la atmósfera consiste en moléculas oxigenadas estables como H_2O , SiO , y SO , junto con algunos óxidos metálicos como TiO , TiO_2 , y AlOH . Por su parte, en estrellas de tipo C (ricas en carbono) predominan moléculas carbonadas como C_2H_2 , HCN , y CS . Las moléculas más abundantes, tanto en estrellas de tipo M como de tipo C, son obviamente H_2 y CO . El equilibrio químico predice también que en ambos tipos de estrellas una parte muy importante del nitrógeno está en forma de N_2 .

Más allá de la atmósfera estelar estática, el material sufre procesos dinámicos tales como las ondas de choque asociadas a la pulsación estelar que alteran bruscamente las condiciones de temperatura y densidad, afectando a la composición química y alejándola de la de equilibrio químico. En este caso resulta necesario introducir consideraciones cinéticas, i.e. es necesario evaluar la velocidad a la que ocurren las reacciones químicas para determinar la composición química. La estimación de las escalas de tiempo química y dinámica permite evaluar cuán cerca o lejos estará la composición del gas de la situación de equilibrio químico. En general no existe una escala de tiempo química única sino que ésta depende de cada reacción y especie química. Por ejemplo, para una reacción química genérica entre dos especies A y B, la escala de tiempo química τ_{chem} asociada a la destrucción de la especie A puede aproximarse como τ_{chem}

$\approx (k_{AB}x_B n)^{-1}$, donde k_{AB} es la constante cinética de la reacción (con unidades cgs de $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$), x_B es la abundancia de B relativa al número total de partículas de gas, y n es la densidad de partículas. Por otra parte, la escala de tiempo dinámica τ_{dyn} asociada al proceso de las ondas de choque puede aproximarse como el período de pulsación de la estrella. Si en la región interna de una cierta envoltura circunestelar se verifica que la escala de tiempo química es mucho menor que la dinámica, i.e. $\tau_{\text{chem}} \ll \tau_{\text{dyn}}$, entonces podemos afirmar que de forma genérica la cinética química es suficientemente rápida como para responder a los cambios en las condiciones físicas producidos por las ondas de choque. En este caso es de esperar que la composición química en ese entorno local de la envoltura sea próxima a la que correspondería en equilibrio químico para las condiciones de temperatura y densidad existentes en ese entorno. Si, por contra, $\tau_{\text{chem}} \gg \tau_{\text{dyn}}$ entonces la velocidad de las reacciones químicas no es suficientemente rápida como para responder a los cambios inducidos por la dinámica, la composición química no varía a la vez que lo hacen las condiciones físicas, y se dice que las abundancias químicas quedan "congeladas" a los valores anteriores a la perturbación dinámica. Así, tomando un período de pulsación típico de 1 año (i.e. $\tau_{\text{dyn}} = 3 \times 10^7 \text{ s}$), y para una reacción química rápida ($k_{AB} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) en que interviene una especie B relativamente abundante ($x_B = 3 \times 10^{-6}$), llegamos a que la escala de tiempo química será menor que la dinámica para densidades por encima de 10^8 cm^{-3} . Este valor es una mera estimación ya que, como hemos mencionado, la escala de tiempo química es distinta para cada reacción y especie química, i.e. cada especie congelará su abundancia en una región distinta. No obstante, en las envolturas circunestelares el fenómeno de la "congelación" de abundancias es inevitable para todas las especies ya que al aumentar el radio la densidad cae y τ_{chem} cada vez es mayor. En la mayoría de ellas la densidad ha caído por debajo de 10^8 cm^{-3} a partir de unos pocos radios estelares, lo que implica que la composición química viene dada por el equilibrio químico únicamente en las regiones más internas de la envoltura, hasta una distancia de unos pocos radios estelares de la superficie de la estrella.

El efecto de las ondas de choque sobre las abundancias químicas en envolturas circunestelares ha sido investigado mediante modelos químicos (Willacy & Cherchneff 1998; Agúndez & Cernicharo 2006; Cherchneff 2006), los cuales indican que la composición del gas se ve fuertemente alterada con respecto a la de equilibrio químico en la región de la envoltura interna, a partir de unos 2-3 R_* en donde la densidad y temperatura han caído hasta valores para los que la escala de tiempo química es mayor que la dinámica. Por ejemplo, en envolturas circunestelares ricas en oxígeno la abundancia de especies como HCN o CS, cuya abundancia en equilibrio químico es muy baja, se ve notablemente incrementada por el efecto de las ondas de choque (Cherchneff 2006), lo que está de acuerdo con las abundancias observadas para estas especies en este tipo de objetos (Lindqvist et al. 1988; Duari & Hatchell 2000). Una de las principales incertidumbres en estos modelos proviene del escenario físico elegido, particularmente mal conocido para las regiones internas de envolturas circunestelares.

A unos pocos radios estelares de la superficie estelar la temperatura ha caído lo suficiente como para permitir la condensación de pequeñas partículas sólidas de material refractario, las cuales pasan a formar parte de la envoltura en expansión. La formación de las partículas de polvo se produce a expensas de las especies en fase gas, por lo que la naturaleza del polvo depende de la composición química del gas, i.e. depende de la relación de abundancias $[\text{C}]/[\text{O}]$. En las envolturas en torno a estrellas de tipo M (ricas en oxígeno) la mayor parte del carbono está atrapado en la molécula de CO, por lo que no queda carbono para formar parte de los granos de polvo, los cuales están principalmente constituidos por silicatos en forma de olivina ($\text{Mg}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}\text{SiO}_4$, $0 \leq x \leq 1$) y/o piroxeno ($\text{Mg}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{SiO}_3$), los cuales muestran una banda

a una longitud de onda de $9.7 \mu\text{m}$, además de minerales como el óxido de aluminio (Al_2O_3) o la melilita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), cuyas características espectrales están también presentes en el espectro infrarrojo de estrellas AGB de tipo M (Heras & Hony 2005). En estrellas de tipo C (ricas en carbono), por contra, no existe oxígeno disponible para formar parte del polvo ya que la mayor parte está contenido en la molécula de CO. Así, las partículas de polvo están principalmente constituidas por material carbonáceo de carácter amorfo junto con SiC, el cual muestra una banda característica a $11.4 \mu\text{m}$ (Sloan et al. 1998). Las estrellas de tipo S, en las que $[\text{C}]/[\text{O}] \approx 1$, parecen corresponder a un estado evolutivo intermedio a lo largo de la transformación de estrellas de tipo M en estrellas de tipo C, por lo que en muchas de ellas el polvo está constituido por silicatos, como herencia de la época pasada en que $[\text{C}]/[\text{O}] < 1$ (Chen & Kwok 1993).

En general, el polvo supone alrededor del 1 % en masa del material circunestelar, aunque su presencia en envolturas circunestelares resulta crítica para la formación del viento estelar y como fuente de extinción, tanto de la luz estelar como de la radiación ultravioleta interestelar. Los granos de polvo también pueden jugar un papel muy importante como agente catalizador de diversas reacciones químicas en su superficie, principalmente reacciones de hidrogenación. Este tipo de reacciones podría proporcionar un mecanismo de formación de hidruros como CH_4 , NH_3 , SiH_4 , H_2S , o PH_3 , los cuales han sido observados en varias envolturas circunestelares con abundancias muy por encima de lo que les correspondería en equilibrio químico (Keady & Ridgway 1993; Menten & Alcolea 1995; Cernicharo et al. 2000a; Hasegawa et al. 2006; Agúndez et al. 2008b; Tenenbaum & Ziurys 2008; ver también Cap. 6).

En las envolturas circunestelares, las regiones más internas permanecen protegidas frente a la radiación ultravioleta interestelar gracias a la extinción proporcionada por el polvo de la envoltura. No obstante, a medida que el material circunestelar se expande la opacidad de la envoltura frente a la radiación interestelar va disminuyendo. En la región en que la extinción visual ha caído hasta unas pocas magnitudes comienza a tener lugar una fotoquímica en la que las moléculas son fotodisociadas y en menor medida fotoionizadas. La fotodisociación de las moléculas estables, formadas en las regiones más internas de la envoltura, da lugar a radicales que reaccionan rápidamente formando nuevas especies y alterando la composición química de la envoltura. La escala de tiempo para la fotodisociación τ_{ph} es igual a la inversa de la tasa de fotodisociación, típicamente $\Gamma = 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ para la mayoría de moléculas en la región en que $A_V \sim 1$, i.e. $\tau_{\text{ph}} = 10^{10} \text{ s}$. Por otra parte, la escala de tiempo para las reacciones químicas en que participan los radicales producidos es igual a $\tau_{\text{chem}} \approx (k_{\text{AB}}x_{\text{B}}n)^{-1}$, donde para una reacción rápida ($k_{\text{AB}}=10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), una especie B con una abundancia relativamente elevada ($x_{\text{B}} = 10^{-5}$), y una densidad de partículas típica de 10^5 cm^{-3} , llegamos a que la escala de tiempo es nuevamente $\tau_{\text{chem}} = 10^{10} \text{ s}$. En lo que respecta a la expansión del gas, la escala de tiempo dinámica asociada puede aproximarse como $\tau_{\text{dyn}} \approx r/v_{\text{exp}}$, donde tomando una distancia de 10^{16} cm (típicamente la región en que $A_V = 1$) y una velocidad de expansión típica de 10 km s^{-1} , obtenemos que τ_{dyn} vale igualmente 10^{10} s . El hecho de que las escalas de tiempo asociadas a la fotodisociación, a las subsiguientes reacciones químicas, y a la expansión sean del mismo orden implica que las reacciones químicas pueden tener lugar antes de que el material circunestelar alcance las zonas más externas de la envoltura y sea finalmente destruido por la radiación ultravioleta interestelar (ver Glassgold 1996).

Así, por ejemplo, en la región de fotodisociación de envolturas en torno a estrellas de tipo M, las moléculas de H_2O son fotodisociadas para dar OH, el cual es nuevamente fotodisociado en átomos de O y de H. Así, los radicales hidroxilo (OH) reaccionan rápidamente con átomos de O produciendo moléculas de O_2 , especie que, a pesar de no haber sido detectado

aún en envolturas circunestelares (el hecho de carecer de momento dipolar eléctrico hace muy difícil la detección de O_2 ; ver Larsson et al. 2007), se predice como una especie muy abundante en las zonas externas de envolturas circunestelares (Nejad & Millar 1988). En el caso de envolturas ricas en carbono la fotodisociación de moléculas de HCN produce radicales cianuro (CN) que reaccionan rápidamente con moléculas de acetileno (C_2H_2) produciendo moléculas de cianoacetileno (HC_3N). Mediante mecanismos similares, en la región de fotodisociación se producen una gran variedad de moléculas con un esqueleto compuesto por cadenas de carbono, e.g. $HC_{2n+1}N$, $C_{2n+1}N$, $C_{2n}H$, H_2C_n , C_nS , o SiC_n , donde $n = 1, 2, 3, \dots$ (e.g. Millar & Herbst 1994; Cernicharo et al. 2000a). En general, las envolturas en torno a estrellas de tipo C muestran una química más compleja, con una mayor variedad de especies formadas en la región de fotodisociación, que en el caso de las envolturas ricas en oxígeno. En las regiones más externas de la envoltura, tanto si ésta es rica en oxígeno como si es rica en carbono, todas las moléculas son finalmente fotodisociadas de forma que se incorporan al medio interestelar en forma de átomos neutros o ionizados.

2.5 La envoltura circunestelar IRC +10216

2.5.1 Antecedentes históricos

El objeto astronómico sobre el que versa esta tesis, IRC +10216 (también conocido como CW Leo, IRAS 09452+1330), fue descubierto tras el desarrollo de la astronomía infrarroja, allá por los años 60, gracias al sondeo del cielo a una longitud de onda de $2.2 \mu m$, lo que dio lugar al Catálogo Infrarrojo (IRC, Neugebauer & Leighton 1969). Precisamente, la designación IRC +10216 indica que este objeto es el número 216 con declinación $+10^\circ$ en el Catálogo Infrarrojo. En el primer artículo que se refiere a IRC +10216 (Becklin et al. 1969) se identifica correctamente a este objeto como una fuente galáctica rodeada de una densa envoltura de polvo y que constituye el objeto, fuera del Sistema Solar, más brillante del cielo a una longitud de onda de $5 \mu m$. La distribución espectral de energía corresponde aproximadamente a la de un cuerpo negro a una temperatura de 650 K, i.e. se trata de un objeto probablemente muy enrojecido (ver panel derecho en la Fig. 2.9). Además, el brillo a una longitud de onda de $2.2 \mu m$ varía en una escala de unos 600 días sobre un rango de al menos 2 magnitudes, lo que sugiere que el objeto central podría ser una estrella variable de tipo Mira, i.e. una estrella evolucionada (ver

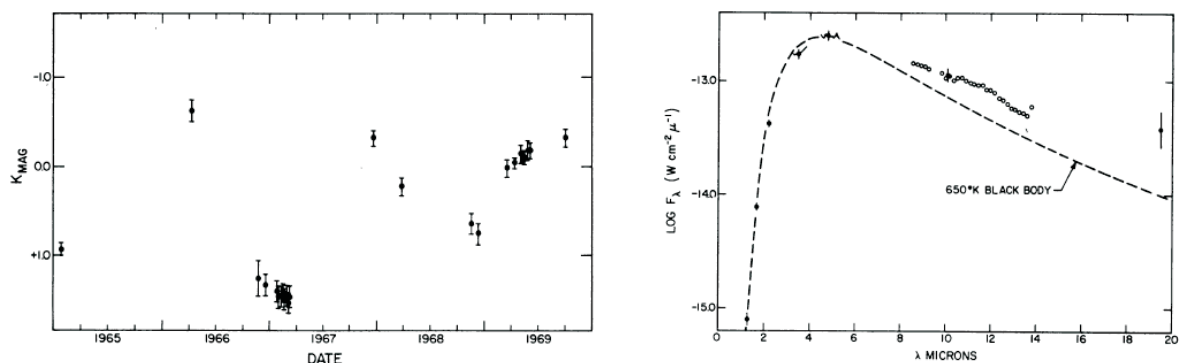


FIGURA 2.9: Izquierda.- Observaciones del brillo (expresado en magnitudes) a $2.2 \mu m$ de IRC +10216 durante el período 1965-1969. Derecha.- Distribución espectral de energía de IRC +10216 en el rango 1.25 - $19.5 \mu m$ comparado con el espectro de un cuerpo negro a 650 K. Ambos gráficos han sido tomados de Becklin et al. (1969).

panel izquierdo en la Fig. 2.9). Posteriormente a su descubrimiento, IRC +10216 fue objeto de diversos estudios, realizados principalmente a partir de observaciones en el infrarrojo, los cuales indicaban que este objeto consistía probablemente en una estrella evolucionada rica en carbono rodeada de una densa envoltura de material expulsado por la propia estrella (Lockwood 1970; Miller 1970; Herbig & Zappala 1970).

El desarrollo de la astronomía infrarroja, durante los años 60, ocurrió de forma paralela al desarrollo de la radioastronomía. Así, el estudio mediante técnicas de radio de IRC +10216 desveló que esta fuente constituía, no sólo un objeto infrarrojo excepcional, sino también una fuente con una gran riqueza molecular. IRC +10216 fue reconocida por primera vez como una importante fuente molecular tras la detección de CO (Solomon et al. 1971), la cual fue seguida por las detecciones de CN, CS (Wilson et al. 1971), HCN (Morris et al. 1971), C₂H (Tucker et al. 1974), SiS, SiO, HC₃N (Morris et al. 1975), C₃N (Guélin & Thaddeus 1977), C₄H (Guélin et al. 1978), HC₅N, y HC₇N (Winnewiser & Walmsley 1978). Estas especies se observan mediante líneas en emisión correspondientes a transiciones de rotación, cuya excitación ocurre bien por colisiones o bien mediante un mecanismo de bombeo a niveles de vibración excitados producido por la absorción de fotones infrarrojos de la estrella central (Morris 1975). Asimismo, durante los años 70 y gracias a la espectroscopía infrarroja de alta resolución espectral se detectaron en IRC +10216 varias moléculas no polares a través de transiciones de vibración (ver e.g. Betz 1987). Principalmente se trataba de hidruros como C₂H₂ (Ridgway et al. 1976a), CH₄ (Hall & Ridgway 1978), NH₃ (Betz et al. 1979), C₂H₄ (Betz 1981), y SiH₄ (Goldhaber & Betz 1984).

La gran cantidad de información obtenida a partir de las observaciones en los rangos de ondas de radio e infrarrojo hizo que durante los 80 emergiera una visión general, más o menos completa, sobre los procesos químicos que gobiernan las abundancias moleculares en la envoltura circunestelar de IRC +10216. En las regiones internas, la temperatura y la densidad son elevadas de modo que las abundancias moleculares vienen dadas por el equilibrio químico. A medida que el gas se expande la temperatura y la densidad caen, de modo que las reacciones químicas se vuelven muy lentas y las abundancias quedan "congeladas" a los valores de las regiones más internas, en las que el gas se encuentra en equilibrio químico. Así, las abundancias moleculares en las regiones externas de la envoltura corresponderían a las abundancias de equilibrio químico de alguna región interna, "congeladas" durante la subsiguiente expansión. Este fue uno de los primeros escenarios químicos propuestos para IRC +10216 (McCabe et al. 1979). No obstante, aunque resulta adecuado para describir la abundancia de especies estables como CO, C₂H₂, o HCN, este escenario no explica de forma satisfactoria la abundancia de especies menos estables como HC₃N, HC₅N, o los radicales C₃N y C₄H.

El primer escenario realista sobre la química en IRC +10216 fue descrito de manera general por Lafont et al. (1982), quienes identificaron los siguientes procesos químicos como los responsables de las abundancias moleculares observadas en IRC +10216: (i) equilibrio químico en las regiones internas y posterior "congelación" de las abundancias de moléculas estables debido a la expansión del gas; (ii) condensación de material refractario y formación de moléculas en la superficie de los granos de polvo; (iii) fotodisociación de moléculas estables en las regiones externas y formación de radicales; (iv) reacciones de los radicales y formación de nuevas especies, como por ejemplo las cadenas carbonadas HC₃N, HC₅N, y HC₇N. El esquema propuesto por Lafont et al. (1982) es esencialmente correcto, al menos desde un punto de vista cualitativo. No obstante, en aquella época las tasas de muchos de los procesos invocados eran particularmente mal conocidas lo que impedía realizar una estimación cuantitativa de las abundancias moleculares. En los años siguientes, la aplicación de las redes de reacciones tradicionalmente usadas para modelar la química de nubes moleculares densas permitió aportar

una visión más detallada y cuantitativa de la fotoquímica en IRC +10216, procesos (iii) y (iv) en la enumeración anterior (Nejad et al. 1984; Glassgold et al. 1986; Nejad & Millar 1987). Estos modelos ponían un énfasis particular en la química iónica, como consecuencia de que las redes de reacciones usadas para la química interestelar consistían principalmente en reacciones iónicas. La importancia de las reacciones entre especies neutras en IRC +10216 se reconoció más tarde gracias a la investigación en el laboratorio de la cinética de varias reacciones entre especies neutras (ver e.g. Millar & Herbst 1994; Smith 2006).

2.5.2 Algunos datos sobre IRC +10216

La distancia a la que se encuentra IRC +10216 es uno de los parámetros más críticos, ya que muchas de las magnitudes físicas relativas a la estrella o a la envoltura escalan con la distancia (e.g. la tasa de pérdida de masa \dot{M} escala con la distancia d según la relación $\dot{M} \propto d^2$). Así, al referirse a parámetros intrínsecos a IRC +10216 normalmente es necesario especificar la distancia asumida. Generalmente la distancia se determina de manera conjunta con la tasa de pérdida de masa mediante la construcción de un modelo de la envoltura y el ajuste a datos obtenidos de observaciones astronómicas. La distancia estimada de esta manera varía en la literatura: 170 pc (Winters et al. 1994), 150 pc (Crosas & Menten 1997), 110-135 pc (Groenewegen et al. 1998), o 170 pc (Skinner et al. 1999). Por otra parte, Schöier & Olofsson (2001) obtienen un valor de 120 pc a partir de la relación período-luminosidad⁸ para estrellas Mira de tipo C (Groenewegen & Whitelock 1996). Las distintas estimaciones de la distancia de IRC +10216 así como de otros parámetros relativos a la estrella y a la envoltura vienen recogidos en la Tabla 2.1.

Los parámetros relativos a la estrella AGB central son en general difíciles de derivar debido a que ésta se encuentra oculta por la densa envoltura de gas y polvo. El período de pulsación es uno de los parámetros más fáciles de obtener a partir de la monitorización del objeto preferentemente en el infrarrojo. Dyck et al. (1991) obtienen un período de 638 días a partir de observaciones en las bandas K ($\lambda = 2.2 \mu\text{m}$) y M ($\lambda = 4.64 \mu\text{m}$) mientras que Le Bertre (1992) estiman un período medio de 649 días a partir de observaciones en las bandas J a M ($\lambda = 1.24\text{-}4.64 \mu\text{m}$). El radio estelar estimado por Ridgway & Keady (1988) a partir de observaciones interferométricas en el infrarrojo y datos obtenidos durante una ocultación lunar es $0.019 \pm 0.003''$, mientras que Monnier et al. (2000a) obtienen un valor de $0.022''$, y Men'shchikov et al. (2001), mediante la construcción de un modelo en dos dimensiones de la envoltura de polvo interna, obtienen un radio estelar variable entre 390 y 500 R_{\odot} a lo largo del período de pulsación, para una distancia asumida de 130 pc. La temperatura efectiva de la estrella se ha estimado en 2330 K por Ridgway & Keady (1988), 2010 K según Winters et al. (1994), 2200 ± 150 K (Ivezić & Elitzur 1996), 1915-2105 K dependiendo de la fase según Bergeat et al. (2001), y un valor variable entre 2500 y 2800 K a lo largo del período de pulsación según el estudio de Men'shchikov et al. (2001). La luminosidad de la estrella puede determinarse a partir de la distancia y del flujo bolométrico observado, aunque nuevamente éste último varía a lo largo

⁸La relación período-luminosidad encontrada por Groenewegen & Whitelock (1996) para estrellas Mira de tipo C es: $M_{\text{bol}} = -2.59 \log P + 2.02$, donde P es el período expresado en días y M_{bol} es la magnitud bolométrica absoluta, relacionada con la magnitud bolométrica aparente m_{bol} mediante la relación $m_{\text{bol}} - M_{\text{bol}} = 5 \log d - 5$ (donde d es la distancia en pc), y con la luminosidad L_* mediante la relación $M_{\text{bol}} - 4.72 = -2.5 \log L_*$ (donde L_* está expresado en L_{\odot}). El período de pulsación estelar para IRC +10216 es 649 días (Le Bertre 1992) y la magnitud bolométrica aparente es 0.04-0.05 (Bergeat et al. 2001), lo que implica una distancia en torno a 120 pc. Conviene hacer notar que el período de IRC +10216 está fuera del rango 150-520 días para el que Groenewegen & Whitelock (1996) derivan su relación período-luminosidad, lo que limita la validez de este procedimiento.

TABLA 2.1: Diferentes estimaciones de parámetros relativos a IRC +10216.

Parámetro	Valor	Ref.	Parámetro	Valor	Ref.
$\alpha_{2000.0}$	09 ^h 47 ^m 57.3 ^s		Distancia	170 pc	W94
$\delta_{2000.0}$	+13°16'43.4"			150 pc	CM97
v_{LSR}	-26.5 ± 0.3 km s ⁻¹	C00		110-135 pc	G98
				170 pc	S99
				120 pc	SO01
Período	638 días	D91	\dot{M}	3.1×10 ⁻⁵ M _⊙ /año	IE96
	649 días	L92		3.25×10 ⁻⁵ M _⊙ /año	CM97
R_*	0.019 ± 0.003"	RK88		(1.5 ± 0.3)×10 ⁻⁵ M _⊙ /año	G98
	0.022"	M00		5×10 ⁻⁵ M _⊙ /año	S99
	390-500 R _⊙ a 130 pc	M01		1.5×10 ⁻⁵ M _⊙ /año	SO01
T_*	2330 K	RK88		2.0×10 ⁻⁵ M _⊙ /año	R08
	2010 K	W94	[CO]/[H ₂]	6×10 ⁻⁴	CM97
	2200 ± 150 K	IE96		1.1×10 ⁻³	G98
	1915-2105 K	B01		6×10 ⁻⁴	S99
	2500-2800 K	M01	$(\frac{\rho_g}{\rho_d})$	160-200	B95
L_*	24,000 L _⊙	W94		610	IE96
	5892 L _⊙	M00		700	G98
	5200-13,000 L _⊙	M01		220	S99
M_* inicial	3-5 M _⊙	G95	v_{exp}	≈ 2 km s ⁻¹ para $r \lesssim 3-5 R_*$	K88
	< 2.5-3 M _⊙ a 130 pc	W98		14.5 ± 0.2 km s ⁻¹ (v_{∞})	C00
	< 4-4.5 M _⊙ a 170 pc		Δv_{turb}	1 km s ⁻¹	K88
	< 2 M _⊙	K00		0.65 km s ⁻¹	S99
M_* actual	0.7 M _⊙	W94	T_{gas}^a	∝ $r^{-0.58}$ para $r \lesssim 10^{15}$ cm	F08
	0.7-0.8 M _⊙	M01		∝ $r^{-0.72}$ para $r \gtrsim 10^{15}$ cm	KL82
			[C]/[O]	1.40	W94

^a Ver expresiones completas para la zona interna en Fonfría et al. (2008) y para la externa en Mamon et al. (1988). Referencias: KL82: Kwan & Linke (1982); K88: Keady et al. (1988); RK88: Ridgway & Keady (1988); D91: Dyck et al. (1991); L92: Le Bertre (1992); W94: Winters et al. (1994); B95: Bagnulo et al. (1995); G95: Guélin et al. (1995); IE96: Ivezic & Elitzur (1996); CM97: Crosas & Menten (1997); G98: Groenewegen et al. (1998); W98: Weigelt et al. (1998); S99: Skinner et al. (1999); C00: Cernicharo et al. (2000a); K00: Kahane et al. (2000); M00: Monnier et al. (2000a); B01: Bergeat et al. (2001); M01: Men'shchikov et al. (2001); SO01: Schöier & Olofsson (2001); F08: Fonfría et al. (2008); R08: Ramstedt et al. (2008). Una compilación de los distintos valores derivados en la literatura para la distancia, T_* , \dot{M} , y $(\frac{\rho_g}{\rho_d})$ puede encontrarse en Men'shchikov et al. (2001).

del ciclo estelar. Winters et al. (1994) estiman una luminosidad de 24,000 L_⊙, mientras que Monnier et al. (2000a) derivan un valor de 5892 L_⊙, y Men'shchikov et al. (2001) obtienen que ésta varía entre 5200 y 13,000 L_⊙ a lo largo del período de pulsación. Por otra parte, a partir de la relación período-luminosidad de Groenewegen & Whitelock (1996) se obtiene una luminosidad de ~ 10⁴ L_⊙ (ver nota a pie de página ⁸). La masa estelar es realmente difícil de estimar. Guélin et al. (1995) estiman que la masa en secuencia principal de la estrella progenitora está entre 3 y 5 M_⊙ mientras que Weigelt et al. (1998) obtienen un valor de < 2.5-3 M_⊙ (para una distancia de 130 pc) o < 4-4.5 M_⊙ (para una distancia de 170 pc). A partir de las relaciones isotópicas (i.e. cocientes entre las abundancias de distintos isótopos de un mismo elemento) observadas en la envoltura y su comparación con modelos de nucleosíntesis, Kahane et al. (2000) estiman una masa en secuencia principal < 2 M_⊙. Por otra parte la masa actual de la estrella se estima en 0.7-0.8 M_⊙ (Winters et al. 1994; Men'shchikov et al. 2001).

En lo que respecta a los parámetros relativos a la envoltura, la tasa de pérdida de masa puede estimarse a partir de observaciones de líneas de rotación de CO, en cuyo caso es

necesario asumir una relación de abundancias $[\text{CO}]/[\text{H}_2]$, o bien a partir de la emisión térmica del polvo en el infrarrojo, en cuyo caso es necesario asumir la relación en masa entre gas y polvo ($\frac{\rho_g}{\rho_d}$). Mediante el análisis de varias transiciones de rotación de CO y la construcción de un modelo físico de la envoltura, Crosas & Menten (1997) obtienen una tasa de pérdida de masa de $3.25 \times 10^{-5} M_\odot/\text{año}$, tomando una relación de abundancias $[\text{CO}]/[\text{H}_2] = 6 \times 10^{-4}$, y asumiendo una relación en masa entre gas y polvo de 100. Mediante un análisis similar, Groenewegen et al. (1998) estiman la tasa de pérdida de masa en $(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-5} M_\odot/\text{año}$, la abundancia de CO relativa a H_2 en 1.1×10^{-3} , y la relación en masa entre gas y polvo en 700 ± 100 . Por su parte, Skinner et al. (1999) determinan una tasa de pérdida de masa de $5 \times 10^{-5} M_\odot/\text{año}$, tomando $[\text{CO}]/[\text{H}_2] = 6 \times 10^{-4}$ y $(\frac{\rho_g}{\rho_d}) = 220$, mientras que Schöier & Olofsson (2001) obtienen $1.5 \times 10^{-5} M_\odot/\text{año}$, asumiendo $[\text{CO}]/[\text{H}_2] = 10^{-3}$ y $(\frac{\rho_g}{\rho_d}) = 100$. La velocidad terminal de expansión en IRC +10216, igual a 14.5 km s^{-1} , es bien conocida a partir de la observación de múltiples líneas de rotación de diversas moléculas (e.g. Cernicharo et al. 2000a). La velocidad de expansión en las zonas internas a la región de condensación del polvo es difícil de determinar, por lo que normalmente se asumen valores en torno a 2 km s^{-1} (e.g. Keady et al. 1988; Schöier et al. 2006a; Fonfría et al. 2008). Además del campo macroscópico de velocidades, el gas posee una velocidad local Δv_{turb} , debida a movimientos térmicos o de microturbulencia. En general, este parámetro no es fácil de determinar para envolturas circunestelares de modo que la mayoría de modelos de IRC +10216 utilizan un valor en torno a 1 km s^{-1} (e.g. Keady et al. 1988), Skinner et al. (1999). La temperatura cinética del gas a lo largo de la envoltura puede derivarse a partir de un modelo de la envoltura que considere el balance de energía del gas y el ajuste a datos obtenidos de observaciones. En general se encuentra que la temperatura cae al aumentar el radio según una ley de potencias $T_{\text{gas}} \propto r^{-\alpha}$ con un exponente α entre 0.5 y 1 (e.g. Kwan & Linke 1982; Mamon et al. 1988; Skinner et al. 1999; Fonfría et al. 2008). Con respecto a la relación de abundancias $[\text{C}]/[\text{O}]$, ésta es claramente mayor que 1 en IRC +10216, aunque la determinación del valor exacto resulta un tanto complicada. Winters et al. (1994) obtienen a partir de su análisis un valor de 1.40.

2.5.3 Nuestra visión actual de IRC +10216

IRC +10216 es uno de los objetos astronómicos mejor estudiados. Su localización en una región del cielo poco enrojecida (a 45° sobre el plano de la Galaxia), su gran cercanía a La Tierra, junto con su elevada luminosidad e importante tasa de pérdida de masa le convierten en el prototipo de estrella AGB rica en carbono. El hecho de que posea un período de pulsación relativamente largo, en comparación con otras estrellas variables de tipo Mira, junto con su elevada tasa de pérdida de masa y su naturaleza rica en carbono, sugiere que IRC +10216 se encuentra en un estado evolutivo avanzado dentro de la fase AGB.

La elevada luminosidad en el infrarrojo ha hecho que IRC +10216 haya sido observado de forma extensiva en este rango del espectro. Las observaciones fotométricas indican que su distribución espectral de energía tiene el máximo de emisión a una longitud de onda de $\sim 10 \mu\text{m}$ (Campbell et al. 1976; Le Bertre 1987). Precisamente, en este rango del espectro ($5\text{-}25 \mu\text{m}$) IRC +10216 es el objeto más brillante del cielo fuera del Sistema Solar (ver e.g. el Catálogo IRAS de Fuentes Puntuales⁹). El espectro infrarrojo de IRC +10216 está dominado por la emisión térmica del polvo circunestelar. Su aspecto global muestra una distribución espectral continua que se asemeja a la de un cuerpo negro con una temperatura de $\sim 550 \text{ K}$ (e.g. Agúndez et al. 2008c),

⁹IRAS Catalogue of Point Sources, Version 2.0 (IPAC 1986), disponible en la página web de Vizier: <http://webviz.u-strasbg.fr/viz-bin/VizieR?-source=II/125>

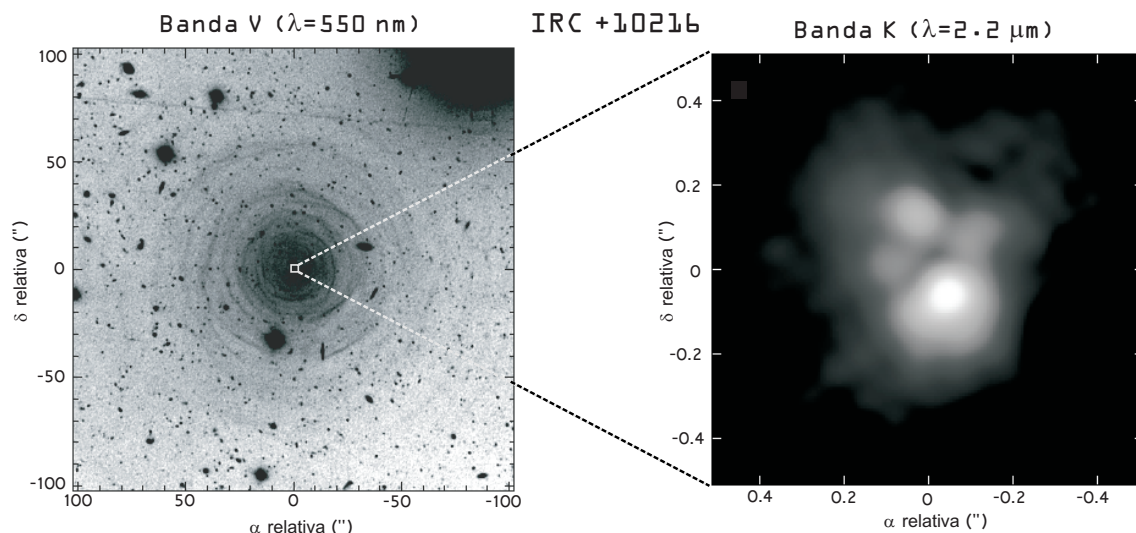


FIGURA 2.10: Imágenes a gran escala y a pequeña escala de la distribución del polvo en la envoltura circunestelar de IRC +10216. Izquierda.- Imagen en la banda V ($\lambda = 550$ nm) obtenida con el Very Large Telescope (VLT) con una resolución angular ("seeing") de $0.65''$ en que se observa la luz galáctica ambiente reflejada sobre el polvo circunestelar. Imagen tomada de Leão et al. (2006). Derecha.- Imagen en la banda K ($\lambda = 2.2$ μm) obtenida con el telescopio de 6 m del Special Astrophysical Observatory (SAO) con una resolución angular de $0.076''$ en la que se observa la emisión térmica del polvo de la región más interna ($1''$) de la envoltura. Imagen tomada de Weigelt et al. (1998). En ambas imágenes el norte está hacia arriba y el este hacia la izquierda.

sin apenas saltos bruscos ni bandas fuertes excepto por la presencia de una banda en emisión a 11.4 μm correspondiente a partículas sólidas de SiC. El análisis y ajuste del espectro indica que el polvo está principalmente compuesto por pequeñas partículas (~ 0.01 μm) de carbono amorfo (~ 95 % en masa) y de SiC (Bagnulo et al. 1995; Ivezić & Elitzur 1996). El espectro infrarrojo de IRC +10216 ha sido también estudiado a través de observaciones espectroscópicas. En el rango infrarrojo cercano y medio el espectro está dominado por bandas en absorción correspondientes a transiciones de vibración de moléculas abundantes en las regiones internas de la envoltura, principalmente C_2H_2 y HCN, pero también NH_3 , SiH_4 , CS, y SiO (Keady & Ridgway 1993; Cernicharo et al. 1996, 1999a; Fonfría et al. 2008). En el rango infrarrojo lejano, el espectro de IRC +10216, observado con una resolución espectral suficiente, muestra un gran número de líneas en emisión correspondientes a transiciones de rotación pura de alta excitación de moléculas como CO y HCN (Cernicharo et al. 1996).

La estructura de la envoltura circunestelar ha sido también investigada mediante observaciones con una elevada resolución angular en los rangos infrarrojo cercano y visible del espectro. En el visible IRC +10216 es muy poco brillante debido a la elevada extinción del polvo circunestelar. No obstante, aún es posible observar la estructura de la envoltura a través de la luz galáctica ambiente reflejada sobre el polvo circunestelar. Observaciones en la banda V ($\lambda = 550$ nm) con una resolución angular de $\sim 0.5''$ muestran que a gran escala el polvo de la envoltura circunestelar de IRC +10216 no sigue una estructura continua sino que está organizado en múltiples capas esféricas en las que la densidad se ve incrementada con respecto a las regiones situadas entre las capas (Mauron & Huggins 2000; Leão et al. 2006; ver panel izquierdo en la Fig. 2.10). IRC +10216 ha sido también observado con una elevada resolución angular a través de observaciones interferométricas en el infrarrojo cercano, en cuyo caso la radiación observada corresponde a la emisión térmica del polvo caliente de las regiones internas de la envoltura. Estas observaciones, con una resolución angular mejor que $0.1''$, indican que en las regiones más internas de la envoltura ($r < 20 R_*$) el polvo presenta una distribución irregular

en la que se aprecia una cierta geometría bipolar a lo largo de un eje orientado aproximadamente en la dirección Noreste-Suroeste (Weigelt et al. 1998; Tuthill et al. 2000; Weigelt et al. 2002; ver panel derecho en la Fig. 2.10). Además, la distribución del polvo varía en una escala de tiempo de ~ 1 año. La desviación de la esfericidad y acercamiento a una geometría bipolar que se observa en las zonas internas de la envoltura junto con la rápida variación de su estructura refuerzan la idea de que IRC +10216 se encuentra en un estado evolutivo avanzado dentro de la fase AGB, y que está a punto de desprenderse de su envoltura circunestelar para convertirse en una nebulosa proto-planetaria.

Debido a la gran riqueza de moléculas que presenta su envoltura circunestelar, IRC +10216 ha sido también una de las fuentes más estudiadas en el campo de la radioastronomía. Hasta la fecha se han realizado varios barridos espectrales de esta fuente en diversas bandas de radio. El primero fue realizado con el telescopio de 20 m de Onsala en el rango espectral 72.2-91.1 GHz (Johansson et al. 1984, 1985). IRC +10216 fue más tarde observado en el rango submilimétrico con el James Clerk Maxwell Telescope (JCMT) de 15 m (339.6-364.6 GHz más observaciones en los rangos 224.2-233.9 GHz y 258.2-267.9 GHz; Avery et al. 1992) y con el Caltech Submillimeter Observatory (CSO) de 10.4 m (330.2-358.1 GHz; Groesbeck et al. 1994). Posteriormente se realizaron barridos espectrales con una mayor sensibilidad en la región centimétrica del espectro con el telescopio de 45 m de Nobeyama (28-50 GHz; Kawaguchi et al. 1995), y en la banda de 2 mm con el telescopio del Instituto de RadioAstronomía Milimétrica (IRAM) de 30 m (129-172.5 GHz; Cernicharo et al. 2000a). Recientemente, He et al. (2008) han realizado un barrido espectral en la banda de 2 mm (130-160 GHz) con el telescopio de 12 m de Arizona Radio Observatory (ARO) y en la banda de 1.3 mm (219.5-267.5 GHz) con el Heinrich Hertz Submillimeter Telescope (SMT) de 10 m telescopio. Por último, la banda de 3 mm (80-115.7 GHz) ha sido también recientemente observada con una gran sensibilidad con el telescopio de 30 m de IRAM (Cernicharo et al. en preparación). Algunos de los resultados de este último barrido espectral se presentan en el Cap. 5. La observación exhaustiva de IRC +10216 en todas estas bandas de radio ha producido un rico inventario de moléculas identificadas en la envoltura circunestelar. Por el momento se han detectado más de 70 moléculas distintas en IRC +10216, sin tener en cuenta las distintas especies isotópicas (ver Tabla 8.1). La envoltura circunestelar de IRC +10216 es sin duda la que posee una mayor variedad de moléculas (cerca de la mitad de moléculas detectadas en CSEs han sido observadas únicamente en este objeto) y es además una de las fuentes astronómicas con una mayor riqueza molecular del cielo. De hecho, una gran parte de las moléculas detectadas en el espacio fueron observadas por primera vez en esta fuente, y algunas de ellas han sido observadas únicamente en este objeto.

En el rango de las ondas de radio las moléculas se observan fundamentalmente mediante líneas en emisión correspondientes a transiciones de rotación. Esta emisión se origina en alguna región más o menos extensa de la envoltura, en la que los niveles de rotación de las moléculas son excitados mediante colisiones con moléculas de H_2 o bien a través de procesos radiativos. Un tipo interesante de emisión es la llamada emisión máser, en la que la intensidad se ve fuertemente amplificada debido a una inversión de poblaciones (ver Cap. 4). En IRC +10216 se han observado varias líneas correspondientes a emisión máser que probablemente se originan en las regiones más internas de la envoltura, e.g. transiciones de HCN (Lucas & Cernicharo 1989; Schilke et al. 2000; Schilke & Menten 2003) y de SiS (Henkel et al. 1983; Fonfría et al. 2006). En general, mediante observaciones con una antena única es difícil hacerse una idea de cuál es la distribución exacta de las distintas especies moleculares a lo largo de la envoltura. No obstante, gracias a la interferometría milimétrica ha sido posible obtener mapas de la emisión de distintas especies moleculares (e.g. Bieging et al. 1984; Lucas et al. 1995; Guélin et al. 1996). En la Fig.

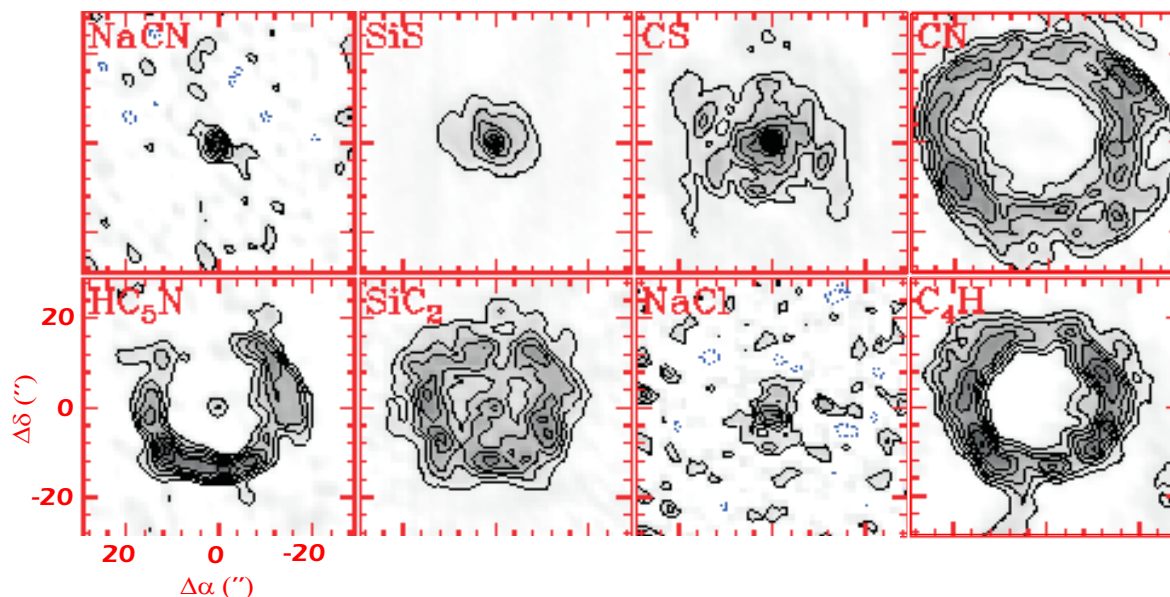


FIGURA 2.11: Distribución de la emisión en líneas de rotación a λ 3 mm de las moléculas NaCN, SiS, CS, CN, HC₅N, SiC₂, NaCl, y C₄H, observadas con el interferómetro milimétrico de Plateau de Bure de IRAM con una resolución angular de $\sim 3''$. La intensidad está integrada sobre un intervalo de frecuencia equivalente a $\Delta v = 5 \text{ km s}^{-1}$ centrado en la velocidad sistémica de IRC +10216 ($v_{\text{LSR}} = -26.5 \text{ km s}^{-1}$). El norte está hacia arriba y el este hacia la izquierda. Figura tomada de Guélin et al. (1996).

2.11 se muestran observaciones interferométricas a λ 3 mm de IRC +10216 que corresponden a la distribución angular de la intensidad de líneas de rotación de diferentes moléculas, integrada sobre un intervalo de 5 km s^{-1} centrado sobre la velocidad sistémica de la fuente. Dado que la envoltura consiste en una nube circunestelar en expansión con una geometría aproximadamente esférica, la intensidad recogida en los mapas de la Fig. 2.11 es emitida desde aquellas regiones cuya componente de velocidad en la línea de mirada es cercana a la velocidad sistémica de la estrella, i.e. aquellas regiones de la envoltura que se expanden en una dirección perpendicular a la línea de mirada. La primera cosa que llama la atención en la Fig. 2.11 es que la emisión de NaCN, SiS, CS, y NaCl muestra una distribución compacta concentrada alrededor de la estrella mientras que la emisión de CN, HC₅N, SiC₂, y C₄H está localizada en una región alejada de la estrella. Esto es, la emisión molecular se distribuye básicamente de acuerdo a dos patrones distintos, bien concentrado en torno a la estrella o bien en forma de corteza más o menos esférica situada a unos 15-20'' de la estrella. La marcada diferencia entre estos dos tipos de distribución de la emisión no responde únicamente a diferencias en la excitación de las distintas transiciones moleculares, sino que implica que deben existir marcadas diferencias en la distribución espacial de las moléculas. Esto es, la química circunestelar es la responsable de que unas especies estén concentradas en las regiones internas de la envoltura mientras que otras aparecen en algún momento durante la expansión, a una cierta distancia de la estrella.

En líneas generales, los procesos químicos que tienen lugar en la envoltura circunestelar de IRC +10216 se comprenden más o menos bien. Las moléculas presentes en las regiones internas de la envoltura (i.e. aquellas que observadas mediante interferometría milimétrica muestran una distribución compacta en torno a la estrella o bien aquellas observadas mediante transiciones de vibración en el infrarrojo) se observan con abundancias que están razonablemente de acuerdo con las calculadas en equilibrio químico. Así, moléculas como HCN (Bieging et al. 1984), C₂H₂ (Fonfría et al. 2008), NaCl, CS, SiS (Guélin et al. 1996), o SiO (Schöier et al. 2006a) se formarían en los alrededores de la fotosfera en donde las elevadas temperaturas y densidades

favorecen una situación de equilibrio químico. Algunas de estas especies se observan únicamente en las regiones muy internas ($< 5''$) lo que implica que su abundancia decrece considerablemente a unos cuantos radios estelares de la estrella. La mayoría son moléculas con elementos refractarios que probablemente toman parte en la condensación de partículas sólidas de polvo (e.g. NaCl, SiS, SiO). Otras especies en cambio (e.g. HCN) se extienden hasta mayores distancias ($\sim 10-15''$) lo que implica que no participan de forma masiva en la formación de granos de polvo sino que son destruidas en las regiones más externas de la envoltura por la acción del campo ultravioleta interestelar.

No obstante, en las regiones internas de la envoltura tienen lugar procesos que pueden alterar sensiblemente las abundancias de ciertas moléculas con respecto a las abundancias de equilibrio químico. Estos procesos están principalmente relacionados con la existencia de ondas de choque y con la condensación del polvo. En lo que respecta a las ondas de choque, se han desarrollado modelos en que se trata el efecto de éstas sobre las abundancias moleculares en las regiones internas de la envoltura de IRC +10216 (e.g. Willacy & Cherchneff 1998; Agúndez & Cernicharo 2006). Estos modelos predicen que las ondas de choque ciertamente modifican la abundancia de algunas especies como CS, SiS, o SiO. No obstante, estas predicciones están afectadas por incertidumbres en varios parámetros físicos que en general están mal caracterizados para las regiones internas de la envoltura.

La condensación del polvo afecta también de modo importante a las abundancias moleculares, aunque en este caso resulta más difícil realizar un tratamiento teórico que describa de forma cuantitativa cómo se modifica cada abundancia. Por un parte, resulta evidente que la formación de las partículas sólidas de polvo debe ocurrir a expensas del material gaseoso, i.e. a partir de ciertas moléculas que verán disminuida su abundancia. En IRC +10216 el polvo está principalmente formado por material carbonáceo mientras que en las regiones cercanas a la superficie de la estrella, en que el gas está en equilibrio químico, la mayor parte del carbono está atrapado en moléculas de CO y C₂H₂. Dado que la molécula de CO es extremadamente estable y que la formación de carbono sólido a partir de CO en fase gas es un proceso altamente endotérmico, la formación del polvo de tipo carbonáceo en IRC +10216 ocurrirá probablemente a expensas de moléculas de acetileno, que verá en cierta medida reducida su abundancia en fase gas (Gail & Sedlmayr 1988). No obstante, esta reducción no parece ser muy drástica dado que se observa con una abundancia relativamente elevada en las regiones externas a la zona de condensación del polvo (e.g. Fonfría et al. 2008). El polvo en IRC +10216 está constituido mayoritariamente por carbono aunque la mayor parte de elementos pesados, con una menor abundancia que el carbono aunque con un mayor carácter refractario, entrarán a formar parte del polvo como componentes minoritarios. Así, moléculas como NaCl, KCl, SiS, SiO, o HCP sufrirán una severa disminución en su abundancia al condensar y entrar a formar parte de los granos de polvo. El fenómeno de la condensación del polvo ocurre probablemente en unas condiciones alejadas del equilibrio químico a través de una serie de reacciones químicas, lo que dificulta enormemente realizar un tratamiento teórico con el que estimar cuánto se modifican las distintas abundancias moleculares (e.g. Gail & Sedlmayr 1988).

La formación del polvo puede tener además otro efecto sobre las abundancias moleculares. Éste consiste en la posibilidad de que nuevas especies se formen mediante reacciones químicas en la superficie de las partículas sólidas de polvo. Ciertos tipos de moléculas parecen formarse de manera más eficiente mediante reacciones en la superficie de granos de polvo que en fase gas en multitud de ambientes del medio interestelar y circunestelar. El caso más obvio es la formación del hidrógeno molecular, el cual es muy abundante en multitud de regiones en donde la formación en fase gas resulta extremadamente ineficiente (e.g. Shull & Beckwith

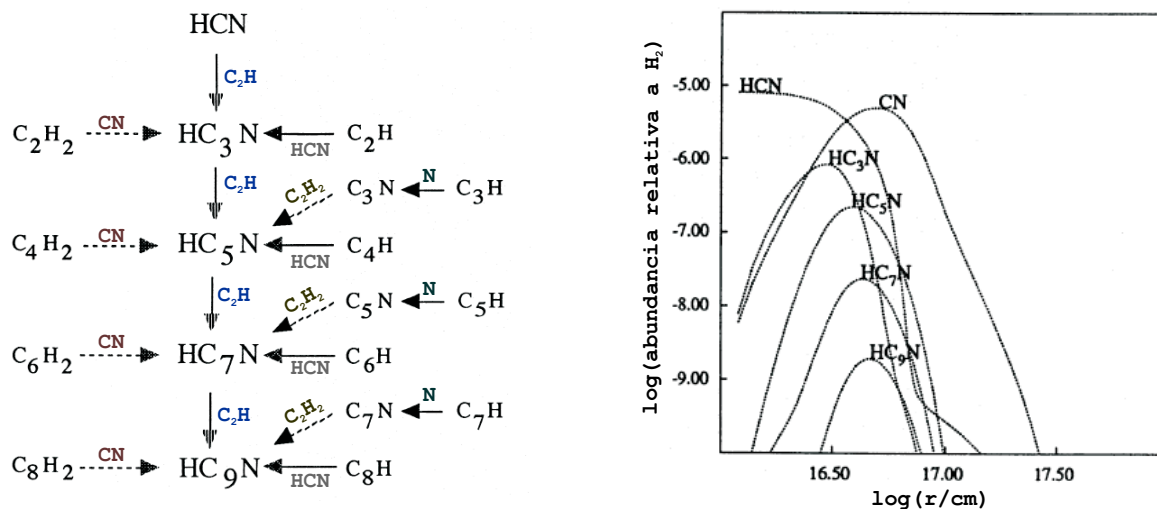


FIGURA 2.12: Formación de cianopoliinos (HC_{2n+1}N) en IRC +10216. Izquierda.- Esquema con las principales rutas químicas involucradas en la formación de cianopoliinos. Derecha.- Abundancias con respecto a H₂ de cianopoliinos en función del radio, calculadas mediante un modelo químico para la envoltura externa. Figuras tomadas de Millar & Herbst (1994).

1982). A este respecto se han llevado a cabo diversos experimentos de laboratorio bajo unas condiciones típicas del medio interestelar que han permitido estimar la tasa de formación de H₂ mediante reacciones de superficie (e.g. ? 1999). La formación de hidruros y moléculas con un elevado grado de saturación (i.e. una relación H/C elevada) también ocurre de forma eficaz mediante reacciones de hidrogenación sobre la superficie de granos de polvo, aunque en este caso existen importantes incertidumbres sobre la velocidad a la que tienen lugar estos procesos (e.g. Hasegawa et al. 1992). En el caso de IRC +10216 parece que las reacciones de hidrogenación sobre la superficie de granos de polvo juegan un papel importante en la química circunestelar. Así lo indica la observación de hidruros como CH₄, NH₃, SiH₄, H₂S, y PH₃, en regiones internas de la envoltura y con abundancias muy por encima de lo que les correspondería en equilibrio químico (Keady & Ridgway 1993; Cernicharo et al. 2000a; Hasegawa et al. 2006; Agúndez et al. 2008b; Tenenbaum & Ziurys 2008; ver también Cap. 6). No obstante, la hipótesis de que estas especies se forman sobre la superficie de los granos de polvo reside principalmente en la incapacidad de los modelos de química en fase gas para explicar las abundancias observadas. Aunque parece probable que esto se así, aún no se ha investigado mediante un modelo químico detallado que considere también los procesos de desorción mediante los cuales esta moléculas pasarían a la fase gas una vez formadas sobre los granos de polvo.

En las regiones externas de la envoltura, a medida que ésta se expande, la composición del gas se aleja notablemente de la de equilibrio químico debido a la fotoquímica inducida por el campo ultravioleta interestelar. A una distancia de unos 15" de la estrella, las moléculas estables formadas en las regiones internas (moléculas *madre*) son fotodisociadas dando lugar a radicales reactivos. Estos radicales a su vez intervienen en diversas reacciones rápidas en las que se forman nuevas moléculas. Así, en las regiones externas de la envoltura, por una parte están los radicales formados por la fotodisociación directa de las moléculas *madre* (este es el caso de CN y C₂H, formados a partir de HCN y C₂H₂ respectivamente), y por otra parte están las moléculas formadas posteriormente mediante reacciones químicas en las que participan los radicales recién formados (este es el caso de e.g. HC₃N, formado principalmente mediante la reacción entre CN y C₂H₂). Ambos tipos de especies se observan únicamente en las regiones externas de la envoltura, a unos 15" de la estrella (ver e.g. mapas de CN, C₄H, y HC₅N en

la Fig. 2.11). El hecho de que las escalas de tiempo asociadas a los procesos de fotodisociación τ_{ph} y a las reacciones químicas τ_{chem} sean comparables permite que las moléculas formadas mediante reacciones químicas (e.g. HC_3N) subsistan durante un cierto tiempo a lo largo de la expansión antes de ser finalmente fotodisociadas por el campo ultravioleta interestelar. La fotoquímica en IRC +10216 involucra a un elevado número de reacciones secuenciales en las que se van sintetizando especies de una complejidad creciente, e.g. la subsiguiente fotodisociación de HC_3N da lugar a C_3N que a su vez participa en nuevas reacciones químicas. La fotoquímica en IRC +10216 se presta bien a ser investigada mediante modelos químicos debido a que la estructura de la envoltura puede describirse de una forma relativamente simple, i.e. como una nube esférica uniforme en expansión a velocidad constante con unos perfiles radiales de densidad y temperatura que están razonablemente bien caracterizados. Así, la fotoquímica en IRC +10216 ha sido estudiada de forma extensiva en la literatura mediante modelos químicos que incluyen una extensa red de reacciones químicas y procesos de fotodisociación (Glassgold et al. 1986; Nejad & Millar 1987; Cherchneff et al. 1993; Cherchneff & Glassgold 1993; Millar & Herbst 1994; Doty & Leung 1998; Millar et al. 2000; Agúndez & Cernicharo 2006). Mediante estos modelos es posible conocer cuáles son los procesos que dominan la formación de las distintas moléculas y estimar de forma cuantitativa sus abundancias de modo que éstas puedan ser comparadas con las abundancias derivadas mediante observaciones. De acuerdo a los modelos, la química en la envoltura externa está dominada por la fotodisociación de C_2H_2 y HCN , como principales moléculas *madre*, y formación de C_2H y CN , los cuales participan en una secuencia de reacciones de polimerización, en las que se van sintetizando moléculas con un esqueleto carbonado de una complejidad creciente (i.e. con un número de átomos cada vez mayor), e.g. cianopoliinos (HC_{2n+1}N) o hidrocarburos de tipo C_{2n}H_2 (ver Fig. 2.12). Además de las moléculas formadas exclusivamente por C, H, y N (las cuales dominan la química en IRC +10216) en las regiones externas también tiene lugar la formación de cadenas carbonadas con átomos más pesados como S y Si (e.g. C_nS y SiC_n). Sorprendentemente, algunos metales como el magnesio no condensan completamente y mantienen una abundancia suficientemente elevada en fase gas para formar moléculas como MgNC (Guélin et al. 1993; Dunbar & Petrie 2002). Finalmente, en las regiones más externas de la envoltura (a unos 20-25" de la estrella) todas las moléculas desaparecen ya que son destruidas por el campo ultravioleta interestelar. Una notable excepción son H_2 y CO , los cuales debido a su elevada abundancia sufren un efecto de auto-apantallamiento que les permite alcanzar regiones situadas a $> 3'$ sin ser destruidas (Morris & Jura 1983; Fong et al. 2003).

En líneas generales, la envoltura circunestelar de IRC +10216 está física y químicamente razonablemente bien caracterizada, tanto desde un punto de vista teórico como observacional. No en vano, IRC +10216 es el referente en cuanto a envolturas circunestelares en torno a estrellas AGB, aunque no necesariamente es representativo de la mayoría de ellas. Aún así, dadas sus excepcionales propiedades de cercanía y elevada tasa de pérdida de masa, es quizá el único objeto de su clase en que es posible estudiar en detalle muchos procesos físicos y químicos que no se manifiestan de forma evidente en otras envolturas. Así, IRC +10216 sigue siendo hoy en día uno de los objetos astronómicos más estudiados, lo que ha permitido realizar nuevos y sorprendentes descubrimientos, algunos de los cuales se tratan en detalle en esta tesis. Por ejemplo, la reciente detección de H_2O ha sido uno de los resultados más sorprendentes (Melnick et al. 2001). Esta molécula es muy común en numerosas regiones interestelares y circunestelares, pero es extremadamente rara en un ambiente rico en carbono como el de la envoltura circunestelar de IRC +10216. Por el momento existen varias hipótesis sobre la formación de H_2O en esta fuente aunque ninguna de ellas es concluyente, e.g. sublimación del hielo contenido en

un hipotético cinturón de cometas en órbita alrededor de la estrella (Ford & Neufeld 2001), formación mediante catálisis Fischer-Tropsch en la superficie de granos de polvo a partir de CO y H₂ (Willacy 2004), o formación en fase gas en las regiones externas a partir de oxígeno atómico (Agúndez & Cernicharo 2006). Sobre la química en general y la química del oxígeno en particular en la envoltura de IRC +10216 trataremos en el **Cap. 5**. Otro de los resultados más interesantes realizado recientemente ha sido la detección de varias moléculas con fósforo en IRC +10216, en concreto HCP (Agúndez et al. 2007), C₂P (Halfen et al. 2008), y tentativamente PH₃ (Agúndez et al. 2008b; Tenenbaum & Ziurys 2008). La identificación de HCP, C₂P, y PH₃ en IRC +10216 supone la primera detección de estas especies en el medio interestelar o circunestelar, y nos servirá de excusa para revisar en el **Cap. 6** el tema de la química del fósforo en el espacio en general y en IRC +10216 en particular. Por último, uno de los resultados de mayor impacto en el campo de la astrofísica molecular ha sido la reciente identificación de varias moléculas con carga negativa (aniones) en el espacio. Este descubrimiento ha cambiado en cierta medida el paradigma actual sobre la química interestelar ya que hasta hace un par de años únicamente se conocía acerca de la presencia de unos cuantos iones moleculares, todos ellos con carga positiva (cationes). Gracias a la caracterización en el laboratorio de varios aniones moleculares mediante el espectro de rotación, se han podido identificar de forma inequívoca las especies C₄H⁻ (Cernicharo et al. 2007), C₆H⁻ (McCarthy et al. 2006), C₈H⁻ (Brünken et al. 2007a; Remijan et al. 2007), C₃N⁻ (Thaddeus et al. 2008), y C₅N⁻ (Cernicharo et al. 2008) en diversas regiones interestelares y circunestelares. La envoltura de IRC +10216 es, por el momento, la única región en que todas estas especies han sido identificadas, lo que hace de esta fuente el lugar ideal para estudiar en profundidad la química de los aniones moleculares y las posibles implicaciones para las condiciones físicas del medio en que están presentes. En el **Cap. 7** revisaremos nuestro conocimiento actual sobre los aniones moleculares en diferentes regiones interestelares y circunestelares, con especial atención a la química de estas especies en la envoltura de IRC +10216.

PARTE II.

MÉTODOS EN ASTROFÍSICA MOLECULAR

Capítulo 3

Química Interestelar y Circunestelar

Una gran variedad de moléculas han sido caracterizadas en diferentes regiones interestelares y circunestelares gracias a la Astrofísica Molecular. Estas especies se forman in situ en las diferentes regiones en donde son observadas lo que nos lleva a preguntarnos cuáles son los procesos responsables de su síntesis. En algunas regiones con temperaturas y densidades elevadas, que son las menos, la formación de las moléculas ocurre en equilibrio químico. En la mayoría de regiones, sin embargo, el gas es poco denso, frío, y está sometido a las hostiles condiciones del medio interestelar, de modo que la composición química del gas está muy alejada de la de equilibrio químico y la formación de las moléculas está dominada por la cinética química. En este capítulo describiremos brevemente los fundamentos tanto del equilibrio químico como de la cinética química y veremos cómo se aplican estos fundamentos para profundizar en el conocimiento de la química que tiene lugar en diferentes regiones interestelares y circunestelares.

3.1 Equilibrio químico

3.1.1 Fundamentos

El equilibrio químico es un caso particular del equilibrio termodinámico, que concierne a la composición química de un sistema. Del mismo modo se puede hablar del equilibrio termodinámico que concierne a las condiciones físicas o a la distribución de poblaciones de los niveles energéticos de un sistema (de esto último nos ocuparemos en el Cap. 4). Esto es, una situación de equilibrio químico viene descrita por las leyes de la termodinámica. De modo general la termodinámica pretende describir el estado macroscópico de la materia en función de magnitudes macroscópicas susceptibles de ser medidas. Las leyes de la termodinámica hacen uso de la estadística de los procesos microscópicos para obtener información de propiedades macroscópicas y como en cualquier tratamiento estadístico requieren de un número suficientemente elevado de eventos para describir correctamente el sistema bajo estudio. En el caso de un gas en equilibrio químico se requiere de un número suficientemente elevado de colisiones reactivas entre las partículas del gas para que se produzcan las transformaciones químicas oportunas, lo que se ve favorecido en condiciones de presión y temperatura elevadas. La termodinámica no tiene en cuenta los procesos involucrados en alcanzar el estado de equilibrio ni la velocidad a la que estos ocurren, i.e. la variable tiempo no interviene en termodinámica. En una situación de equilibrio químico únicamente importa la estabilidad relativa de las distintas especies químicas, mientras que las reacciones químicas, responsables de la transformación de unas especies en otras, y la velocidad a la que estas ocurren no intervienen en absoluto.

A un sistema que se encuentra en un estado de equilibrio químico para unas condiciones físicas dadas le corresponde una única composición química. El objetivo de la resolución del equilibrio químico es la determinación de esa composición de equilibrio. En lo que respecta a la astrofísica molecular, el caso más interesante es el de un gas ideal que se encuentra a una presión y temperatura constantes, en cuyo caso el estado de equilibrio químico es aquel en que la energía libre de Gibbs del sistema G es mínima. Para este sistema químico la energía libre de Gibbs G viene dada por (ver e.g. van Zeggeren & Storey 1970):

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (3.1)$$

donde n_i es el número de moles de la especie i y μ_i es el potencial químico de la especie i , el cual es igual a:

$$\mu_i = \mu_{T,i}^0 + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^0} \right) \quad (3.2)$$

donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura, p_i es la presión parcial de la especie i , p^0 es la presión estándar (1 bar), y $\mu_{T,i}^0$ es el potencial químico estándar de la especie i a la temperatura T , el cual es igual a la energía libre de Gibbs de formación estándar de la especie i , i.e. $\mu_{T,i}^0 = \Delta G_{f,i}^0(T)$ ¹. Por tanto, la resolución del equilibrio químico para un gas ideal a presión y temperatura constantes implica la búsqueda de los valores de n_i que hagan mínima la energía libre de Gibbs, dada por la Ec. (3.1), sujeta a las condiciones de contorno:

$$n_i \geq 0 \quad a_{e,i} n_i = n_e \quad (3.3)$$

donde la primera condición de contorno restringe las posibles soluciones matemáticas a una con sentido físico y la segunda condición proviene de la ley de conservación de la masa, donde $a_{e,i}$ es el número de átomos del elemento e que forman parte de la especie i , y n_e es la abundancia del elemento e expresada en número de moles de átomos (ver e.g. Sec. 2.2 de van Zeggeren & Storey 1970). Mediante la ley de los gases ideales ($p_i V = n_i R T$) es posible relacionar el número de moles n_i con la presión parcial p_i , donde V es el volumen.

Una vez planteada la formulación teórica del problema del equilibrio químico para un gas ideal con una presión p , una temperatura T , y una composición elemental dadas, es posible proceder mediante diversos métodos matemáticos para calcular la composición química de equilibrio. En el caso de un gas con una composición elemental compleja en donde existe un número elevado de especies moleculares posibles, la solución del equilibrio químico se torna complicada y se ha de proceder mediante métodos numéricos aproximados (ver e.g. van Zeggeren & Storey 1970).

Una manera de enfocar el problema del equilibrio químico consiste en hacer uso del concepto de ley de acción de masas o constante de equilibrio de una reacción química. En el caso de una reacción genérica en fase gas es posible definir una constante de equilibrio K_p expresada en términos de presiones parciales de la siguiente manera:

$$\underbrace{a + b + c + \dots}_{N_{\text{reac}}} \rightarrow \underbrace{p + q + r + \dots}_{N_{\text{prod}}} \quad K_p = \frac{p_a p_b p_c \dots}{p_p p_q p_r \dots} \quad (3.4)$$

La evaluación de K_p puede realizarse a partir de parámetros termodinámicos macroscópicos o bien microscópicos de cada una de las especies que intervienen en la reacción. Por ejemplo, K_p puede evaluarse mediante la variación de la energía libre de Gibbs estándar de la reacción ΔG_r^0 , la cual a su vez viene dada por la entalpía ΔH_r^0 y entropía ΔS_r^0 estándar de la reacción:

$$K_p(T) = (p^0)^{\Delta\nu} \exp\{-\Delta G_r^0(T)/RT\}, \quad \Delta G_r^0(T) = \Delta H_r^0(T) - T\Delta S_r^0(T) \quad (3.5)$$

donde p^0 es la presión estándar (1 bar) que al estar elevada a $\Delta\nu$ (variación en el número de partículas al pasar de reactivos a productos, i.e. igual a $N_{\text{prod}} - N_{\text{reac}}$) proporciona una constante

¹La entalpía o la energía libre de Gibbs de formación estándar de una especie i , $\Delta H_{f,i}^0(T)$ o $\Delta G_{f,i}^0(T)$, es la variación de la entalpía o energía libre de Gibbs que acompaña a la formación de 1 mol de i en su estado estándar (a una presión de 1 bar y una temperatura T) a partir de los elementos que la constituyen en sus estados estándar (generalmente la forma más estable de cada elemento a 1 bar y 298.15 K). Por otra parte, la entropía estándar de una especie i $S_i^0(T)$ es la entropía de 1 mol de i en condiciones estándar (presión de 1 bar y temperatura T).

de disociación K_p con las unidades adecuadas. Tanto ΔH_r^0 como ΔS_r^0 hacen referencia a la reacción pero pueden evaluarse a partir de las propiedades termodinámicas individuales de las especies que participan en la reacción como es habitual en termodinámica:

$$\Delta H_r^0(T) = \sum_{i=1}^{N_{\text{prod}}} \Delta H_{f,i}^0(T) - \sum_{j=1}^{N_{\text{reac}}} \Delta H_{f,j}^0(T) \quad (3.6)$$

$$\Delta S_r^0(T) = \sum_{i=1}^{N_{\text{prod}}} S_i^0(T) - \sum_{j=1}^{N_{\text{reac}}} S_j^0(T) \quad (3.7)$$

donde $\Delta H_{f,i}^0(T)$ es la entalpía de formación estándar de la especie i y $S_i^0(T)$ es la entropía estándar de i , ambas a una temperatura T (ver nota a pie de página ¹). En general, las magnitudes termodinámicas $\Delta H_f^0(T)$ y $S^0(T)$ se conocen con suficiente precisión para una gran número de sustancias químicas, y se encuentran tabuladas para distintas temperaturas en diversas fuentes de la literatura, e.g. en las tablas termoquímicas de NIST-JANAF (Chase 1998), o en forma de coeficientes polinomiales en McBride et al. (2002) y Burcat & Ruscic (2005).

La constante de equilibrio de la reacción K_p también puede evaluarse a partir de parámetros microscópicos de las especies que intervienen en la reacción. Así, K_p puede expresarse también como:

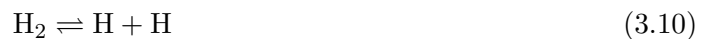
$$K_p(T) = \frac{\prod_{i=1}^{N_{\text{prod}}} Z_i(T)/V}{\prod_{j=1}^{N_{\text{reac}}} Z_j(T)/V} \exp(-\Delta E_0^\circ/RT) \quad (3.8)$$

donde V es el volumen, $Z_i(T)$ es la función de partición de cada especie i a una temperatura T , las cuales pueden ser determinadas a partir de la espectroscopía de cada especie, y ΔE_0° es la variación de energía total en el punto cero molar estándar de la reacción (i.e. la entalpía de la reacción a 0 K), la cual puede ser evaluada a partir de las energías de disociación D_0° de las distintas especies que participan en la reacción (ver e.g. Sec. VIII.3 de Herzberg 1989):

$$\Delta E_0^\circ = D_0^\circ(a) + D_0^\circ(b) + D_0^\circ(c) + \dots - D_0^\circ(p) - D_0^\circ(q) - D_0^\circ(r) - \dots \quad (3.9)$$

donde las energías de disociación D_0° son igual a cero para los átomos mientras que para las moléculas pueden obtenerse espectroscópicamente.

Existe un caso que resulta ilustrativo en que la resolución del equilibrio químico puede realizarse de forma exacta. Se trata de un gas ideal de hidrógeno en que éste puede encontrarse únicamente en forma molecular o atómica. En este caso el sistema químico bajo estudio es:



Para este sistema se puede plantear una ley de acción de masas o constante de equilibrio, que relaciona las abundancias en equilibrio de H_2 y H , y una ecuación de conservación. Ambas escritas en términos de las presiones parciales de H_2 (p_{H_2}) y de H (p_{H}) toman la siguiente forma:

$$K_{p,\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}} p_{\text{H}}}{p_{\text{H}_2}}, \quad p = p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}} \quad (3.11)$$

donde la constante de equilibrio de la reacción de disociación de H_2 K_{p,H_2} únicamente depende de la temperatura y en general es derivable a partir de parámetros termodinámicos de la molécula H_2 y de sus átomos constituyentes, según las Ecs. (3.5)-(3.8). Una vez que la constante de equilibrio K_{p,H_2} es conocida para una temperatura T , las ecuaciones en (3.11) pueden expresarse como

una ecuación algebraica de segundo grado, para la cual escogemos la raíz positiva que es la que tiene sentido físico:

$$\frac{p_{\text{H}}^2}{K_p} + p_{\text{H}} - p = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} p_{\text{H}} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4p/K_p}}{2/K_p} \\ p_{\text{H}_2} = p - \left(\frac{-1 + \sqrt{1 + 4p/K_p}}{2/K_p} \right) \end{array} \right. \quad (3.12)$$

Por lo tanto, para un gas ideal de hidrógeno dado por el sistema (3.14) con una presión p y temperatura T dadas (o bien una densidad de partículas n y una temperatura T dadas, ya que según la ley de los gases ideales $p = nkT$, donde k es la constante de Boltzmann) la Ec. (3.12) nos dice cuál es la composición química del gas en equilibrio. Según Cohen & Westberg (1983), la constante de equilibrio para la reacción de disociación de H_2 puede aproximarse en un rango de temperaturas 600-6000 K de acuerdo a la expresión:

$$K_{p,\text{H}_2}(T) = 704.6T^{0.9} \exp(-52530/T) \quad \text{bar} \quad (3.13)$$

donde T está expresado en K. Así por ejemplo para un gas ideal con una temperatura de 2000 K y una densidad de 10^{12} partículas por cm^3 ($p = 2.76 \times 10^{-7}$ bar) se obtiene una relación de abundancias $[\text{H}]/[\text{H}_2] = 10.3$, i.e. el hidrógeno está preferentemente en forma atómica. Si con la misma densidad de partículas la temperatura disminuye hasta 1500 K ($p = 2.07 \times 10^{-7}$ bar), entonces se llega a una relación de abundancias $[\text{H}]/[\text{H}_2] = 0.040$, i.e. el hidrógeno molecular es ahora más abundante. Veamos ahora qué ocurre al aumentar la densidad hasta 10^{15} cm^{-3} manteniendo la temperatura de 2000 K ($p = 2.76 \times 10^{-4}$ bar). En este caso el hidrógeno molecular vuelve a ser la forma dominante ya que la relación de abundancias $[\text{H}]/[\text{H}_2]$ es 0.10. Así pues, se puede racionalizar esto mediante el siguiente postulado: **la formación de H_2 se ve favorecida en condiciones de baja temperatura y elevada densidad mientras que el H atómico domina a altas temperaturas y bajas densidades.** Este postulado es una consecuencia del principio de Le Châtelier, que dice: *"si un sistema en equilibrio termodinámico es perturbado por un cambio exterior, e.g. una variación de la temperatura o de la presión, el sistema evoluciona para contrarrestar dicha perturbación"*. Se puede visualizar esto escribiendo el sistema químico (3.14) de la siguiente manera:



donde se ha añadido el término de calor o energía en la parte izquierda, ya que de modo general para disociar cualquier molécula es necesario aportar energía. Al aumentar la temperatura se le da calor al sistema, de modo que éste reacciona desplazándose hacia la derecha, i.e. convirtiendo H_2 en H. Del mismo modo, al aumentar la densidad se incrementa el número de partículas del sistema, de modo que éste reacciona desplazándose hacia la izquierda, i.e. hacia la formación de moléculas de H_2 ya que esto supone un menor número de partículas. Esto algo general para cualquier sistema **átomos-moléculas**, en el que la formación de moléculas (cuanto más estables mejor) se ve favorecida a bajas temperaturas, mientras que la formación de moléculas (cuanto mayor sea el número de átomos constituyentes mejor) se ve favorecida a altas presiones.

En la mayor parte de situaciones de interés en astrofísica molecular, el gas no está compuesto únicamente de hidrógeno sino que contiene otros elementos que forman moléculas cuyas abundancias en equilibrio químico desearíamos conocer. Del mismo modo que en el caso del gas ideal de hidrógeno se requería de una ecuación dada por una constante de equilibrio

junto con otra en que se imponía la condición de conservación de la masa, en el caso de un gas ideal compuesto por varios elementos químicos se necesita de tantas ecuaciones dadas por una constante de equilibrio como moléculas consideremos y de tantas ecuaciones de conservación como elementos existan. Así, para cada molécula considerada existe una ecuación dada por la constante de equilibrio de la reacción de disociación de la molécula en sus átomos constituyentes. Por ejemplo, para una molécula genérica i con una estequiometría $X_x Y_y Z_z$, donde X, Y, Z son los elementos que la constituyen mientras que x, y, z son los coeficientes estequiométricos, tendríamos:

$$\underbrace{X_x Y_y Z_z}_i \rightleftharpoons xX + yY + zZ \quad K_{p,i} = \frac{(p_X)^x (p_Y)^y (p_Z)^z}{p_i} \quad (3.15)$$

donde $K_{p,i}$ es la constante de equilibrio de la reacción de disociación de la molécula i , p_i es su presión parcial, y p_X, p_Y, p_Z son las presiones parciales de los átomos X, Y, Z. Así, mediante la constante de equilibrio de disociación es posible expresar la presión parcial de cualquier molécula en función de las presiones parciales de los átomos de los distintos elementos.

Por otra parte, se pueden plantear las correspondientes ecuaciones de conservación para cada elemento H, C, O, N, ...

$$\begin{aligned} n_H^0 &= n_H + xn_{AH_x} + yn_{BH_y} + zn_{BH_z} + \dots \\ n_C^0 &= n_C + xn_{AC_x} + yn_{BC_y} + zn_{BC_z} + \dots \\ n_O^0 &= n_O + xn_{AO_x} + yn_{BO_y} + zn_{BO_z} + \dots \\ &\dots \end{aligned} \quad (3.16)$$

donde $n_H^0, n_C^0, n_O^0, \dots$ son las densidades totales de átomos de cada elemento H, C, O, ... respectivamente, n_H, n_C, n_O, \dots son las densidades de átomos en forma neutra de H, C, O, ... respectivamente, y e.g. n_{AH_x} es la densidad de moléculas AH_x (molécula genérica que contiene x átomos de H). En este caso en que el gas está compuesto por varios elementos químicos, las ecuaciones de conservación deben plantearse en términos de la densidad total de átomos de cada elemento, ya que ésta es la magnitud que se conserva. No es ya posible resolver el equilibrio químico utilizando una única ecuación de conservación expresada en términos de la presión (i.e. la presión total del gas es iguala a la suma de las presiones parciales de todas las especies, como ocurría en el caso del gas ideal de hidrógeno) ya que el sistema tendría un número insuficiente de ecuaciones comparado con el número de incógnitas. Dado que en astrofísica molecular el hidrógeno es el elemento más abundante con diferencia, resulta conveniente expresar la densidad total de átomos de cada elemento en función de la abundancia relativa al hidrógeno, e.g. en el caso del carbono $n_C^0 = \epsilon_C n_H^0$, donde ϵ_C es la abundancia de C respecto a H. Expresando la presión parcial de las distintas moléculas en función de las presiones parciales de los átomos constituyentes mediante la constante de equilibrio de disociación (según la Ec. 3.15) y utilizando la ley de los gases ideales, el sistema de Ecs. (3.16) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} n_H^0 kT &= p_H + \sum_{i=1}^{N_H} \frac{(p_H)^{h_i} (p_C)^{c_i} (p_O)^{o_i} \dots}{K_{p,i}} \\ \epsilon_C n_H^0 kT &= p_C + \sum_{j=1}^{N_C} \frac{(p_H)^{h_j} (p_C)^{c_j} (p_O)^{o_j} \dots}{K_{p,j}} \\ \epsilon_O n_H^0 kT &= p_O + \sum_{k=1}^{N_O} \frac{(p_H)^{h_k} (p_C)^{c_k} (p_O)^{o_k} \dots}{K_{p,k}} \\ &\dots \end{aligned} \quad (3.17)$$

donde N_H , N_C , N_O , ... es el número total de especies que contienen al elemento H, C, O, ... respectivamente, y donde una especie i se supone constituida por h_i átomos de H, c_i átomos de C, o_i átomos de O, ...

El sistema de Ecs. (3.17) es un sistema de ecuaciones algebraicas no lineal en el que hay tantas ecuaciones e incógnitas como elementos existan (las incógnitas son las presiones parciales de los átomos en forma neutra p_H , p_C , p_O , ...). En principio, es posible resolver el sistema de ecuaciones para unas abundancias elementales ϵ_C , ϵ_O , ... dadas, para una temperatura dada (mediante la cual es posible evaluar las distintas constantes de equilibrio K_p), y para una cierta densidad total de átomos de hidrógeno en cualquier forma posible n_H^0 . Sin embargo, en la mayor parte de casos prácticos en astrofísica molecular se pretende evaluar la composición química para una presión (o densidad total de partículas) dada en lugar de para una densidad total de átomos de hidrógeno en cualquier forma posible. El problema que se plantea es el siguiente: dado un gas ideal con unas ciertas abundancias elementales y unas ciertas condiciones de presión y temperatura, estimar un valor de n_H^0 tal que al resolver el sistema de ecuaciones (3.17) la presión total obtenida, sumando a todas las especies, sea la inicialmente requerida. Esto no es trivial ya que el número total de partículas, y por tanto la presión, depende del grado de asociación molecular (i.e. la fracción de átomos que están atrapados en forma de moléculas), el cual puede ser muy diferente dependiendo de las condiciones físicas del gas.

En situaciones de interés en astrofísica molecular es posible realizar un acercamiento al problema en que se utiliza la circunstancia de que en la mayor parte de regiones interestelares y circunestelares el hidrógeno es varios órdenes de magnitud más abundante que cualquier otro elemento, con la excepción del helio. Así, es posible estimar un valor inicial aproximado de n_H^0 resolviendo el problema del equilibrio químico para un gas constituido únicamente por H y He a una temperatura T y presión p dadas. Una vez que n_H^0 se ha estimado de esta manera es posible resolver el sistema de ecuaciones (3.17) incluyendo todos los elementos y especies químicas que se deseen, y determinar las presiones parciales de todas las especies. Este es el método propuesto por Tsuji (1973) para la resolución del equilibrio químico en atmósferas de estrellas frías ($T_* < 5000$ K) a partir de la formulación original descrita por Russell (1934). En la formulación de Tsuji (1973) se utiliza el concepto de presión ficticia $P(X)$, la cual no es sino la densidad total de átomos del elemento X en cualquier forma posible multiplicada por kT (i.e. los términos de la izquierda en el sistema de Ecs. 3.17). Por ejemplo en el caso del hidrógeno $P(H) = n_H^0 kT$ mientras que en el caso otro elemento como e.g. carbono $P(C) = \epsilon_C n_H^0 kT$.

Otro caso de interés en astrofísica molecular es el de un sistema constituido por sustancias que pueden estar en distintas fases, i.e. no únicamente en fase gas sino e.g. en fase gas y en fase sólida. En este caso la condición de equilibrio químico viene igualmente dada por el mínimo de la energía libre de Gibbs G del sistema la cual, en lugar de mediante la Ec. (3.1) válida para un sistema de una fase, ahora puede expresarse como:

$$G = \sum_{\phi} \left(\sum_i \mu_i^{\phi} n_i^{\phi} \right) \quad (3.18)$$

donde el superíndice ϕ se refiere a cada fase. En el caso de una especie i en fase condensada, e.g. sólida o líquida, el potencial químico no depende de la presión y simplemente viene dado por:

$$\mu_i = \mu_{T,i}^0 \quad (3.19)$$

donde $\mu_{T,i}^0$ es el potencial químico estándar de la especie i a la temperatura T . La resolución

del equilibrio químico en un sistema con varias fases puede realizarse de forma similar al caso de fase gas mediante diversos métodos matemáticos (ver e.g. van Zeggeren & Storey 1970).

Un caso sencillo que resulta ilustrativo es el de un sistema con dos especies, una de ellas en fase gas y la otra en una fase condensada, e.g. sólida. En este caso, si el sistema está en equilibrio debe cumplir una ley de acción de masas del tipo:



donde la constante de equilibrio K_p es igual a la presión de vapor de saturación de A $p_{s,A}$, que únicamente depende de las propiedades termodinámicas de A y de la temperatura. La variación de la presión de vapor de saturación p_s de una sustancia cualquiera con la temperatura viene dada por la relación de Clausius-Clapeyron:

$$\ln \left(\frac{p_{s,T_1}}{p_{s,T_2}} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.21)$$

donde R es la constante de los gases ideales, ΔH_{vap} es la entalpía de vaporización de la sustancia, y donde se ha aproximado que ΔH_{vap} no varía con la temperatura. Así, por ejemplo en el caso de un sistema constituido por carbono atómico en fase gas y por carbono sólido en forma de grafito, la presión de vapor de saturación puede aproximarse en un rango de temperaturas 600-3000 K (según los datos termodinámicos recogidos en las tablas termoquímicas NIST-JANAF; Chase 1998) de acuerdo a la expresión:

$$C(s) \rightleftharpoons C(g) \quad \log(p_{s,C}) = 8.246 - \frac{37541.6}{T} \quad (3.22)$$

donde T está expresado en K y $p_{s,C}$ tiene unidades de bar. Así por ejemplo, en el caso de un gas de átomos de carbono en el que la presión parcial de éstos sea superior a la presión de vapor de saturación ($p_C > p_{s,C}$) se dice que el sistema se encuentra sobresaturado, i.e. los átomos de carbono condensarán hasta alcanzar la situación de equilibrio en que la presión parcial p_C se iguala a $p_{s,C}$. Del mismo modo, si $p_C < p_{s,C}$ entonces se producirá la sublimación de átomos de carbono a la fase gas hasta alcanzar nuevamente la situación de equilibrio en que $p_C = p_{s,C}$. Este tipo de consideraciones son de cierta utilidad a la hora de estimar en qué condiciones físicas está favorecida, desde un punto de vista termodinámico, la condensación de especies en fase gas, así como cuál es la naturaleza química de las especies condensadas.

3.1.2 Aplicación a atmósferas de estrellas AGB

Las condiciones físicas de la atmósfera de estrellas en fase AGB (densidad y temperatura elevadas, $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y 2000-3000 K) favorecen que la composición química del gas venga dada por el equilibrio químico. En realidad, la densidad y temperatura de la atmósfera de la mayor parte de estrellas, no sólo estrellas AGB, son suficientemente elevadas como para favorecer una situación de equilibrio químico (e.g. en la fotosfera del Sol la densidad es $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y la temperatura es $\sim 6000 \text{ K}$). No obstante, el hecho de que las temperaturas sean moderadamente bajas ($< 4000 \text{ K}$) en la atmósfera de estrellas AGB hace que el estudio de este tipo de regiones sea mucho más interesante, desde un punto de vista químico, ya que la formación molecular está fuertemente favorecida. En la atmósfera de estrellas más calientes como el Sol, la variedad y abundancia de moléculas es sensiblemente menor ya que la mayor parte de átomos están en forma atómica neutra o ionizada.

La resolución del equilibrio químico en una región de la atmósfera de una estrella AGB requiere en primer lugar del conocimiento de unos pocos parámetros iniciales, a saber: las

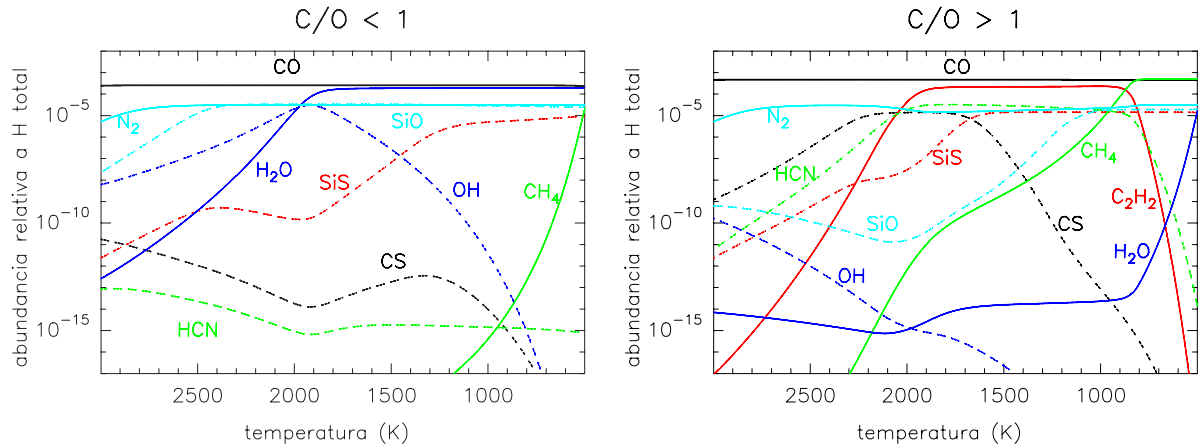


FIGURA 3.1: Abundancias relativas al número total de átomos de H (en cualquier forma posible) en función de la temperatura calculadas para un gas ideal en equilibrio químico con una densidad de partículas constante de 10^{12} cm^{-3} . Los elementos incluidos en los cálculos son H, He, C, O, S, y Si. Los resultados mostrados en la figura izquierda corresponden a un cálculo con abundancias elementales solares (Asplund et al. 2005), i.e. la relación de abundancias $[C]/[O]$ es 0.54 y el gas es rico en oxígeno, mientras que en la figura derecha únicamente se ha variado la abundancia de carbono de modo que $[C]/[O] = 2.00$, i.e. el gas es rico en carbono.

abundancias elementales ϵ_i , la temperatura T , y la presión p (o alternativamente la densidad de partículas n) en la región bajo estudio. En segundo lugar, es necesario conocer las propiedades termodinámicas de todas las especies químicas que puedan ser importantes, para así poder determinar las correspondientes constantes de equilibrio de disociación $K_{p,i}$ a la temperatura T . Por último, es necesario resolver el sistema de ecuaciones (3.17) mediante algún método numérico, e.g. de tipo Newton-Raphson. Los cálculos de equilibrio químico mostrados a lo largo de esta tesis se han llevado a cabo con un código científico escrito en lenguaje Fortran 90 que se encuentra descrito en Tejero (1991). El código utiliza el método descrito brevemente en la sección anterior, i.e. resuelve el sistema de ecuaciones (3.17) según la formulación original de Tsuji (1973).

Como ejemplo de aplicación de un cálculo de equilibrio químico a continuación consideramos un caso representativo de las regiones cercanas a la atmósfera de estrellas en fase AGB. Se trata de un gas ideal con una densidad de partículas constante de 10^{12} cm^{-3} (esta densidad es típica de las regiones situadas a una cierta distancia, 1-2 R_* , de la atmósfera de estrellas AGB) y una temperatura constante. Para investigar el efecto de la temperatura realizamos una serie de cálculos en que la temperatura varía entre 500 y 3000 K (lo que corresponde a una presión entre 7×10^{-8} y 4×10^{-7} bar). Consideramos dos casos, uno con una composición elemental solar (Asplund et al. 2005), i.e. la relación de abundancias $[C]/[O]$ es igual a 0.54 y el gas es rico en oxígeno, y otro caso en que la abundancia elemental de carbono se incrementa para obtener una relación $[C]/[O]$ igual a 2. La Fig. 3.1 muestra las abundancias en equilibrio químico de unas cuantas moléculas en función de la temperatura para el caso en que la relación de abundancias $[C]/[O]$ es menor de 1 y para el caso en que ésta es mayor de 1. En la Fig. 3.1 se aprecia cómo la composición química en equilibrio es bastante diferente en uno y otro caso. La razón de esto es la gran estabilidad de la molécula de monóxido de carbono (CO) que en ambos casos se forma con una gran abundancia, de modo que atrapa la mayor parte del reactivo limitante, ya sea carbono u oxígeno, y permite al reactivo en exceso formar moléculas con oxígeno en el caso en que $[C]/[O] < 1$, o bien moléculas con carbono en el caso en que $[C]/[O] > 1$. En general, en condiciones de equilibrio químico, el monóxido de carbono es la molécula más abundante, después de H_2 , en un amplio rango de parámetros: abundancias

elementales cercanas a los valores cósmicos (i.e. con una abundancia de hidrógeno en torno a 3-4 órdenes de magnitud mayor que la del resto de elementos químicamente reactivos, e.g. O, C, N, S, Si, ...), en un amplio rango de densidades de partículas, y para temperaturas por encima de 300-800 K, aunque este valor depende de la densidad². En todo este espacio de parámetros en que CO alcanza prácticamente la máxima abundancia posible, la relación $[C]/[O]$ se convierte en un parámetro clave que determina la composición química del gas. Este hecho es de enorme relevancia en astrofísica molecular en tanto que en ese espacio de parámetros se encuentra el gas de la atmósfera de estrellas frías, e.g. en fase AGB, de enanas marrones, y de planetas gigantes gaseosos.

En el caso de estrellas AGB, éstas se clasifican como de tipo M, C, o S, dependiendo de si la relación de abundancias $[C]/[O]$ en la fotosfera de la estrella es menor, mayor, o cercana a la unidad, respectivamente. La composición química en la atmósfera y envoltura circunestelar de cada uno de estos tipos de estrellas es muy diferente. Así, en el caso de estrellas de tipo M (en que $[C]/[O] < 1$) son abundantes moléculas con oxígeno como H_2O y SiO (ver gráfico izquierdo en Fig. 3.1), mientras que en estrellas de tipo C (en que $[C]/[O] > 1$) el carbono en exceso participa en la formación de moléculas como C_2H_2 , HCN , o CS (ver panel derecho en Fig. 3.1). En estrellas de tipo C, la relación de abundancias $[Si]/[S]$ adquiere también una cierta importancia, de forma similar a la relación $[C]/[O]$. Así, si la relación $[Si]/[S]$ es mayor que 1, como ocurre para abundancias elementales solares y en el gráfico derecho de la Fig. 3.1, entonces la molécula SiS atrapa la mayor parte de S, lo que limita la presencia de moléculas con azufre como CS , mientras que el Si en exceso puede formar moléculas estables como SiO con una abundancia moderada. Si por contra, la relación $[Si]/[S]$ es menor de 1, entonces SiS atrapa la mayor parte del silicio dejando azufre en exceso, lo que hace que especies con Si como SiO disminuyan notablemente su abundancia mientras que moléculas con S como CS aumentan su abundancia (ver e.g. Tsuji 1973).

El equilibrio químico, por tanto, predice una clara diferenciación química entre estrellas de tipo M y de tipo C, lo cual ha sido verificado de forma extensiva mediante observaciones de ambos tipos de objetos (e.g. Bujarrabal et al. 1994). No obstante, conviene dejar claro que la composición química en las regiones internas de una envoltura circunestelar puede verse afectada por procesos como ondas de choque o condensación de polvo, en cuyo caso la abundancia de algunas especies puede ser sustancialmente diferente de la estimada mediante un cálculo de equilibrio químico en fase gas.

El equilibrio químico resulta también útil para estimar la naturaleza de las partículas de polvo que se forman en las regiones internas de envolturas circunestelares en torno a estrellas AGB. En este caso es necesario considerar las propiedades termodinámicas de los distintos tipos de sustancias sólidas susceptibles de condensar en este tipo de regiones. Según este tipo de cálculos, la relación de abundancias $[C]/[O]$ juega también un papel clave sobre la composición

²La elevada abundancia de CO se debe a que posee una constante de disociación $K_{p,CO}$ muy pequeña, lo que resulta en una elevada presión parcial de CO, según la Ec. (3.15). La principal causa del valor bajo de $K_{p,CO}$ reside en la energía de disociación de CO, que es excepcionalmente elevada, $D_0^\circ = 11.11$ eV (Chase 1998), lo que de acuerdo a la Ec. (3.8) resulta en una constante de disociación muy pequeña. Además, de acuerdo a la Ec. (3.8), la formación de una molécula se ve favorecida si la función de partición de ésta es elevada y si el producto de las funciones de partición de los átomos constituyentes tiene un valor bajo (esto último se verifica para moléculas constituidas por pocos átomos). De modo general, la abundancia alcanzada por una molécula alcanza en equilibrio químico es tanto mayor cuanto mayor sea su energía de disociación D_0° , cuanto mayor sea el número de niveles energéticos accesibles a la temperatura del gas, y cuanto menor sea el número de átomos constituyentes. La abundancia alcanzada en último término depende de un delicado balance entre estos tres factores, así como de las condiciones del gas (ϵ_i , T , y p).

química de los condensados sólidos. Así, en estrellas de tipo M (ricas en oxígeno) la formación de minerales de tipo silicato está termodinámicamente favorecida mientras que en estrellas de tipo C (ricas en carbono) la condensación principalmente da lugar a material sólido de tipo carbonáceo (e.g. Gilman 1969). En líneas generales, esto está de acuerdo con la naturaleza del polvo observada, mediante la emisión térmica en el rango infrarrojo, en una amplia muestra de estrellas AGB de tipo M y C (Heras & Hony 2005; Sloan et al. 1998). No obstante, dado que la formación del polvo en envolturas circunestelares ocurre probablemente en condiciones alejadas del equilibrio (Gail & Sedlmayr 1988), los cálculos de equilibrio químico no resultan útiles para estimar propiedades como la masa de polvo condensada por unidad de volumen o el tamaño de las partículas sólidas.

3.2 Fundamentos de cinética química

En la sección anterior hemos visto cómo se calcula la composición de un gas en equilibrio químico. En la práctica, únicamente aquellas regiones con una densidad y temperatura elevadas mantendrán una composición química cercana a la de equilibrio. En lo que respecta a la astrofísica molecular, estas condiciones únicamente se dan en la atmósfera de estrellas y objetos subestelares como enanas marrones o planetas gigantes gaseosos. En la mayor parte de regiones del medio interestelar la densidad y temperatura son tan pequeñas que el tiempo necesario para que el gas alcance una situación de equilibrio químico es enormemente elevado, en la mayoría de casos varios órdenes de magnitud por encima de la edad del objeto astronómico. Así, en estas regiones la composición química del gas no viene dada por el equilibrio químico sino por la cinética química. Es decir, es necesario considerar la velocidad a la que ocurren las distintas reacciones químicas para caracterizar la composición del gas a lo largo del tiempo.

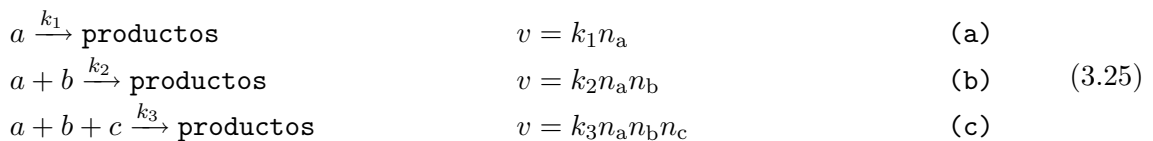
En el caso de una reacción química genérica



se define la velocidad de reacción v como:

$$v = -\frac{dn_a}{dt} = -\frac{dn_b}{dt} = \frac{dn_c}{dt} = \frac{dn_d}{dt} \quad (3.24)$$

donde t es el tiempo y n_a , n_b , n_c , y n_d son las concentraciones de a , b , c , y d respectivamente, las cuales en astrofísica molecular generalmente se expresan como número de partículas por unidad de volumen. Esto es, la velocidad de reacción es una medida del número de partículas formadas o destruidas por unidad de tiempo y volumen. Empíricamente se comprueba que para la mayoría de reacciones químicas la velocidad de reacción v es directamente proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos que intervienen en la reacción. Dependiendo de si el número de reactivos es 1, 2, 3, ... la reacción será unimolecular, bimolecular, trimolecular (o reacción de tres cuerpos), ... respectivamente:



donde los parámetros k_1 , k_2 , y k_3 reciben el nombre de constantes cinéticas y tienen unidades, en el sistema cgs, de s^{-1} para reacciones unimoleculares, $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ en el caso de reacciones bimoleculares, o $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ para reacciones a tres cuerpos. Generalmente la constante cinética k_r

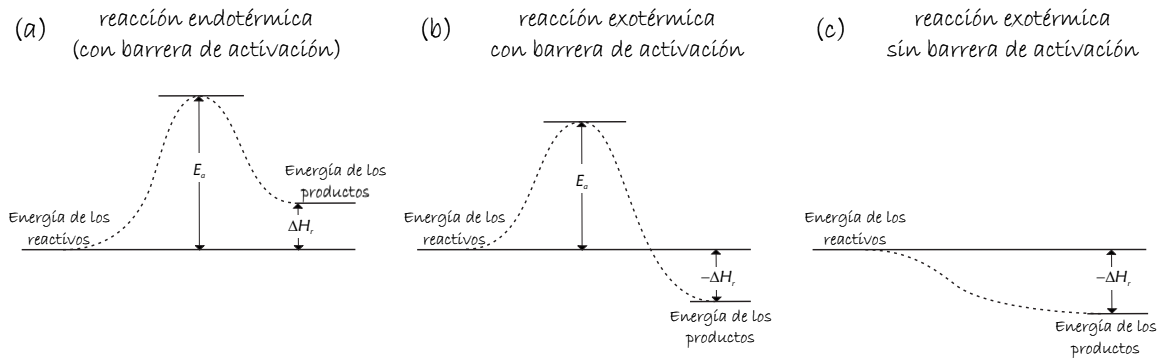


FIGURA 3.2: Esquema en que se representa la energía frente a la progresión de la reacción para tres tipos de reacciones: (a) reacción endotérmica con una energía de activación E_a , (b) reacción exotérmica con una energía de activación E_a , y (c) energía exotérmica sin barrera de activación. ΔH_r es la variación de entalpía de la reacción, positiva en reacciones endotérmicas y negativa en reacciones exotérmicas.

de una reacción química r depende únicamente de la propia reacción y de la temperatura, y para un gran número de reacciones puede expresarse de forma simple según la ecuación de Arrhenius:

$$k_r = A \exp(-E_a/kT) \quad (3.26)$$

donde A es un factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación de la reacción, k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura. La Ec. (3.26) representa adecuadamente el comportamiento de la constante cinética con la temperatura para reacciones endotérmicas o reacciones exotérmicas con una barrera de activación (casos a y b en la Fig. 3.2). Para este tipo de reacciones la constante cinética aumenta exponencialmente con la temperatura y toma valores muy pequeños para temperaturas $T \ll E_a/k$. No obstante, existen reacciones que no poseen barrera de activación (caso c en la Fig. 3.2) o que incluso poseen una energía de activación negativa, i.e. aumentan su valor conforme disminuye la temperatura, de modo que es común expresar la constante cinética de acuerdo a la ecuación más general:

$$k_r = AT^n \exp(-E_a/kT) \quad (3.27)$$

donde k_r está en función de los parámetros A , n , y E_a , y donde n y E_a pueden tomar tanto valores positivos como negativos.

Las constantes cinéticas de una reacción dada y de su inversa están relacionadas mediante la constante de equilibrio del sistema, lo cual se puede demostrar haciendo uso del principio de balance detallado. Así para una reacción genérica:



donde k_1 es la constante cinética de la reacción hacia la derecha y k_{-1} es la constante cinética de la reacción hacia la izquierda, en equilibrio químico el número de partículas de a formadas será igual al número de partículas de a destruidas, por unidad de tiempo y volumen, i.e.

$$(a) \quad k_1 n_a n_b = k_{-1} n_c n_d, \quad (b) \quad \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{n_c n_d}{n_a n_b} \quad (3.29)$$

donde el término de la derecha en la Ec. (3.29b) es, por definición, la constante de equilibrio K_{eq} del sistema (7.20) expresada en términos de densidades de partículas en lugar de presiones parciales. De este modo se llega a:

$$\frac{k_1(T)}{k_{-1}(T)} = K_{eq}(T) \quad (3.30)$$

la cual es una relación entre constantes que únicamente dependen de la temperatura, de modo que es válida independientemente de que el gas se encuentre o no en equilibrio químico. La Ec. (3.30) resulta muy útil para calcular la constante cinética de una reacción dada a partir de la de la reacción inversa, siempre que las propiedades termodinámicas de las especies involucradas sean conocidas.

A partir de la velocidad de una determinada reacción es posible conocer cómo evolucionan con el tiempo las abundancias de las distintas especies involucradas, así como cuál es la escala de tiempo necesaria para que la transformación química ocurra en un cierto grado. Así, en el caso de una reacción unimolecular genérica como (3.25a) la variación con el tiempo de la densidad de partículas de a viene dada por:

$$\frac{dn_a}{dt} = -k_1 n_a, \quad n_a = n_a^0 e^{-k_1 t} \quad (3.31)$$

donde n_a^0 es la densidad inicial de a . Así, tras un tiempo t_e la densidad de a n_a se habrá reducido en un factor e con respecto a la densidad inicial n_a^0 , donde $t_e = 1/k_1$. Del mismo modo, en el caso de una reacción bimolecular como (3.25b) es posible razonar de una manera parecida para estimar la escala de tiempo asociada a la reacción. No obstante, en este caso es necesario definir una pseudo-constante unimolecular k'_1 de la siguiente manera:

$$\frac{dn_a}{dt} = - \underbrace{k_2 n_b}_{k'_1} n_a, \quad n_a = n_a^0 e^{-k'_1 t} \quad (3.32)$$

lo que permite obtener una escala de tiempo t_e para la desaparición de la especie a , donde $t_e = 1/(k_2 n_b)$. No obstante, esta manera de proceder únicamente es válida cuando la abundancia del otro reactivo b es muy superior a la del reactivo a , en cuyo caso es posible asumir que la abundancia de b prácticamente no varía a lo largo de la reacción, lo que permite definir una pseudo-constante unimolecular k'_1 igual a $k_2 n_b$.

En la mayor parte de casos prácticos el sistema químico bajo estudio contiene varias especies que están conectadas por varias reacciones químicas. En este caso es necesario construir una ecuación de cinética química para cada una de las especies en la que se incluyan las tasas de formación y destrucción de la especie debidas a las diferentes reacciones en que ésta participe. El sistema de ecuaciones toma la siguiente forma genérica, con tantas ecuaciones como especies i haya:

$$\frac{dn_i}{dt} = \underbrace{\sum_{j=1}^{N_f} k_j \prod_{l=1}^{N_{\text{reac}}^j} n_{j,l}}_{\text{formacion de } i} - \underbrace{\sum_{m=1}^{N_d} k_m n_i \prod_{s=1}^{N_{\text{reac}}^m} n_{m,s}}_{\text{destruccion de } i} \quad (3.33)$$

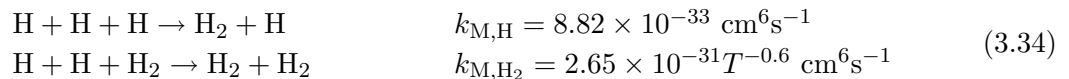
donde k_j son las constantes cinéticas de las N_f reacciones de formación de i , $n_{j,l}$ son las densidades de los N_{reac}^j reactivos que intervienen en cada una de estas reacciones, k_m son las constantes cinéticas de las N_d reacciones de destrucción de i , y $n_{m,s}$ son las densidades de los N_{reac}^m reactivos que intervienen en cada una de estas reacciones, aparte de la propia especie i .

Desde un punto de vista matemático, el sistema de Ecs. (3.33) es un sistema no lineal de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden que ha de ser resuelto mediante algún método numérico de integración a partir de unas condiciones iniciales, i.e. las abundancias n_i^0 de las distintas i para un tiempo inicial t^0 dado. La resolución del sistema de Ecs. (3.33) permite determinar la abundancia n_i de cada especie i en función del tiempo. El problema matemático se torna complicado al considerar un número elevado de especies y reacciones,

ya que las distintas ecuaciones están a menudo fuertemente acopladas entre sí de modo que la variación de la abundancia de una especie i afectará a todas aquellas especies que sean formadas o destruidas mediante reacciones que involucren a i . Además, el sistema de ecuaciones es con frecuencia rígido (*stiff*), i.e. para pasos de integración pequeños las abundancias de algunas especies pueden sufrir grandes variaciones, lo que dificulta enormemente el proceso iterativo. No obstante, en la actualidad existen diversos métodos y formalismos matemáticos implementados en subrutinas de computación que permiten resolver este tipo de sistemas en tiempos de computación razonablemente cortos. Los cálculos de cinética química mostrados a lo largo de esta tesis se han llevado a cabo con un código científico escrito en lenguaje Fortran 90 que ha sido utilizado previamente para realizar un modelo químico de las regiones neutras de la nebulosa proto-planetaria rica en carbono CRL 618 (Cernicharo 2004). Básicamente, el código resuelve el sistema de Ecs. (3.33) a partir de unas abundancias iniciales n_i^0 y de las constantes cinéticas k_r de una red de reacciones químicas r , y proporciona como resultado el valor de las abundancias n_i de las distintas especies i en función del tiempo.

A continuación vamos a aplicar la teoría de cinética química a un caso sencillo que resulta ilustrativo. Se trata de un sistema constituido por un recipiente cúbico aislado del exterior que contiene un gas de hidrógeno en equilibrio químico a una temperatura $T = 2000$ K y con una densidad de partículas $n = 10^{12}$ cm $^{-3}$ (**estado 1**). Según veíamos en la Sec. 3.1.1, en el **estado 1** la relación de abundancias $[H]/[H_2]$ en equilibrio es igual a 10.3, i.e. el hidrógeno está mayoritariamente en forma atómica. Supongamos que una de las paredes del recipiente cúbico es un émbolo móvil, de modo que al tirar de éste con una cierta velocidad el volumen del recipiente aumenta hasta llegar a ser el doble del volumen inicial (**estado 2**). Dado que el recipiente está aislado del exterior la expansión ocurre de forma adiabática, i.e. la temperatura y densidad caen de acuerdo a la expresión $Tn^{1-\gamma} = \text{cte}$ donde γ es la relación de calores específicos c_p/c_v del gas que asumimos igual a 5/3, el valor para un gas ideal monoatómico. Imaginemos que alguien tira del émbolo muy lentamente de modo que el sistema se encuentra en equilibrio en todo momento. Dado que las condiciones físicas varían durante la expansión, la composición química del gas se verá modificada a lo largo de ésta. Las abundancias de H y de H $_2$ en equilibrio químico se muestran como líneas discontinuas en los paneles (a), (b), y (c) de la Fig. 3.3. En el **estado 2** la densidad ha caído a cerca de la mitad de 10^{12} cm $^{-3}$, la temperatura es ~ 1260 K, y la relación de abundancias $[H]/[H_2]$ en equilibrio pasa a ser 2×10^{-3} , i.e. la mayor parte del hidrógeno está ahora en forma de H $_2$ debido principalmente a la disminución de la temperatura.

Imaginemos ahora que alguien tira del émbolo con una velocidad uniforme y finita de modo que el paso del **estado 1** al **estado 2** conlleva un cierto tiempo finito. Dependiendo de cuál sea la velocidad de expansión, las reacciones químicas responsables de efectuar la transformación de H a H $_2$ pueden ser o no suficientemente rápidas para mantener una composición química de equilibrio en todo instante a lo largo de la expansión. Ahora las abundancias vienen determinadas por la cinética química, por lo que es necesario considerar la velocidad de las reacciones químicas. En este caso, las reacciones más importantes que convierten H en H $_2$ y viceversa son las reacciones a tres cuerpos:



donde T está expresado en K y las expresiones están tomadas de Cohen & Westberg (1983). También es necesario considerar las reacciones que convierten H $_2$ en H, las más importantes son

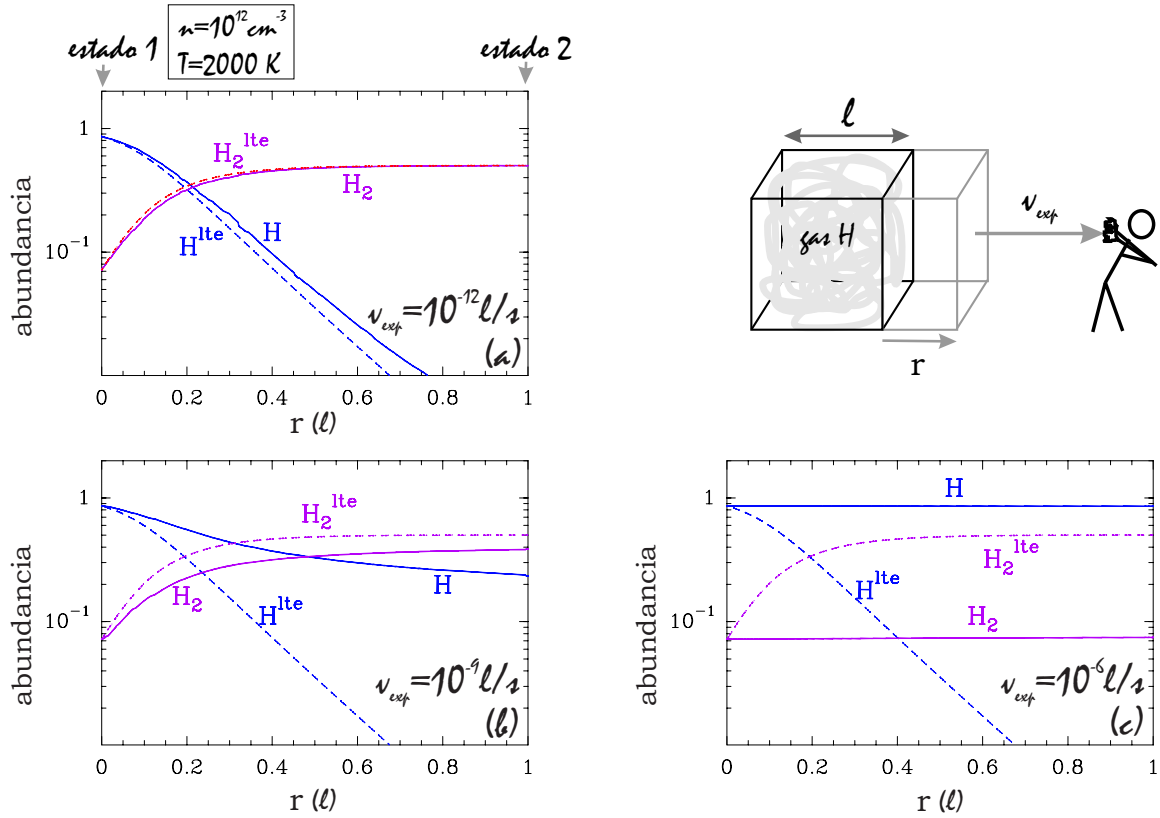
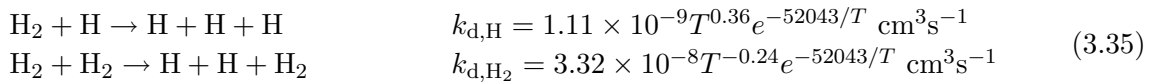


FIGURA 3.3: Recipiente con un gas de hidrógeno sometido a una expansión adiabática a distintas velocidades. Se muestran las abundancias de H y H₂ con respecto al número total de átomos de hidrógeno en función de la posición del émbolo para una expansión infinitamente lenta (i.e. abundancias en equilibrio químico) mediante líneas discontinuas en (a), (b), y (c), y para una expansión a una velocidad uniforme y finita (i.e. abundancias dadas por la cinética química) mediante líneas continuas, en (a) $v_{\text{exp}} = 10^{-12} \ell/s$, en (b) $v_{\text{exp}} = 10^{-9} \ell/s$, y en (c) $v_{\text{exp}} = 10^{-6} \ell/s$.

las reacciones inversas de las dos anteriores, i.e. las reacciones de disociación térmica:



donde la expresión de las constantes cinéticas ha sido calculada mediante balance detallado, i.e. a partir de las Ecs. en (3.34) y utilizando la expresión (3.30). Por lo tanto, la variación con el tiempo de las abundancias de H y de H₂ vendrá dada por las siguientes ecuaciones cinéticas:

$$\frac{dn_{\text{H}}}{dt} = (2k_{\text{d,H}}n_{\text{H}_2}n_{\text{H}} + 2k_{\text{d,H}_2}n_{\text{H}_2}^2) - (2k_{\text{M,H}}n_{\text{H}}^3 + 2k_{\text{M,H}_2}n_{\text{H}}^2n_{\text{H}_2}) \tag{3.36}$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = (k_{\text{M,H}}n_{\text{H}}^3 + k_{\text{M,H}_2}n_{\text{H}}^2n_{\text{H}_2}) - (k_{\text{d,H}}n_{\text{H}}n_{\text{H}_2} + k_{\text{d,H}_2}n_{\text{H}_2}^2) \tag{3.37}$$

donde el primer término de sumandos corresponde al número de partículas formados y el segundo al número de partículas destruidas, ambos por unidad de tiempo y de volumen. La resolución del sistema de Ecs. (3.36)-(3.37) permite calcular las abundancias de H y de H₂ para el caso del recipiente de hidrógeno en expansión a diferentes velocidades. Si la velocidad de expansión es suficientemente lenta, las reacciones químicas tendrán tiempo para efectuar la transformación de H en H₂ de modo que la composición química del gas en cada instante a lo largo de la expansión será cercana a la de equilibrio químico para las condiciones de temperatura y densidad que en ese instante existen en el recipiente.

En la Fig. 3.3a se muestran mediante líneas continuas las abundancias de H y H₂ en función de la posición del émbolo móvil para una velocidad de expansión lenta, de 10^{-12} ℓ/s (i.e. la expansión del recipiente hasta llegar al doble del volumen inicial lleva un tiempo de 10^{12} s), en la que las abundancias de H y de H₂ permanecen cercanas a las de equilibrio, dadas por las líneas discontinuas. Con una velocidad de expansión aún más lenta las abundancias se aproximarían aún más a las de equilibrio. En la Fig. 3.3b se muestra un caso en que se expande el recipiente a una velocidad mayor, de 10^{-9} ℓ/s . En este caso se aprecia cómo las abundancias se alejan de las de equilibrio a medida que avanza la expansión, i.e. las reacciones químicas no son lo suficientemente rápidas como para corresponder a los cambios de las condiciones físicas que conlleva la expansión por lo que el gas tiene una composición química de no-equilibrio. En la Fig. 3.3c se muestra un último caso en que la expansión se realiza de forma muy rápida, a una velocidad de 10^{-6} ℓ/s . Se aprecia cómo las abundancias al final de la expansión son prácticamente iguales a las iniciales. En este caso las reacciones químicas son muy lentas en comparación con la velocidad de expansión por lo que al final el recipiente tiene unas condiciones físicas asociadas al estado 2 con una composición química asociada al estado 1, i.e. se ha producido un efecto de "congelación" de abundancias, similar al que ocurre en las envolturas circunestelares en torno a estrellas AGB, según lo comentado en la Sec. 2.4.2. Mediante la comparación de las distintas escalas de tiempo es posible estimar en qué condiciones las abundancias comienzan a alejarse de las de equilibrio químico. En el caso del recipiente de hidrógeno la escala de tiempo química τ_{chem} puede estimarse como $\tau_{\text{chem}} = (k_{\text{M,H}}n_{\text{H}}^2)^{-1} \approx 10^8$ s, mientras que la escala de tiempo dinámica puede tomarse como el tiempo total de la expansión, i.e. $\tau_{\text{dyn}} = (v_{\text{exp}}/1\ell)^{-1}$. Esto es, para velocidades más rápidas que $\approx 10^{-8}$ ℓ/s las reacciones a tres cuerpos no convertirán de modo eficaz el H en H₂, lo que está de acuerdo con los cálculos mostrados en la Fig. 3.3.

3.3 Reacciones importantes en astrofísica molecular

Para aplicar la cinética química al estudio de las diferentes regiones interestelares y circunestelares de que se ocupa la astrofísica molecular es necesario conocer qué reacciones químicas son importantes y cuáles son sus constantes cinéticas. Dependiendo de cuáles sean las condiciones físicas de la región bajo estudio será necesario considerar unos u otros tipos de reacciones químicas. Asimismo, existen procesos físicos que alteran el balance químico en las nubes interestelares y circunestelares y que, por tanto, deben ser identificados y cuantificados. Estos procesos consisten principalmente en interacciones de las especies químicas con rayos cósmicos y fotones ultravioleta; la importancia relativa de éstos depende del tipo de región.

3.3.1 Reacciones químicas en fase gas

En esta sección revisaremos qué clases de reacciones en fase gas son importantes en astrofísica molecular y qué tipo de expresiones dan cuenta de sus constantes cinéticas.

§ Reacciones ion-neutro

La reacción en fase gas entre una especie iónica con carga positiva y una especie neutra fue uno de los primeros tipos de reacciones en ser consideradas importantes para la química interestelar (Herbst & Klemperer 1973). Originalmente, los modelos químicos se ocupaban preferentemente de regiones como nubes oscuras en donde la densidad y la temperatura son excepcionalmente bajas ($\sim 10^4$ cm^{-3} , ~ 10 K). Bajo estas restricciones, las únicas reacciones

capaces de jugar un papel importante en la química de este tipo de nubes son reacciones bimoleculares (las reacciones a tres cuerpos quedan excluidas debido a las bajas densidades) y que posean una velocidad suficientemente elevada a temperaturas tan bajas como 10 K, i.e. únicamente reacciones exotérmicas y sin barrera de activación. Las reacciones ion-neutro cumplen estos requisitos ya que, de modo general y siempre que sean exotérmicas, son muy rápidas incluso a temperaturas tan bajas como 10 K.

La teoría cinética sobre reacciones ion-neutro exotérmicas es sorprendentemente simple. En la mayor parte de los casos la cinética de la reacción está dominada por fuerzas electrostáticas de largo alcance que dan lugar a expresiones muy sencillas para la constante cinética de la reacción. En el caso de que la especie neutra sea apolar la constante cinética viene dada por la expresión de Langevin:

$$k_L = 2\pi e(\alpha/\mu)^{1/2} = 2.3420 \times 10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1} \sqrt{\alpha(\text{\AA}^3)/\mu(\text{amu})} \quad (3.38)$$

donde e es la carga eléctrica del ion, α es la polarizabilidad de la especie neutra, y μ es la masa reducida de los reactivos (ver e.g. Herbst 1995). En el sistema de unidades cgs la carga eléctrica, polarizabilidad, y masa reducida vienen expresados en esu, cm^3 , y g respectivamente, de modo que para un ion con una sola carga la expresión se reduce al último término de la Ec. (3.38), donde α está expresado en \AA^3 y μ en unidades de masa atómica (amu, *atomic mass units*). La expresión de Langevin resulta de una sencilla teoría de captura en la que la interacción entre el ion y la especie neutra está dominada por fuerzas electrostáticas de largo alcance y en la que se asume que todas las colisiones que dan lugar a captura son reactivas (Langevin 1905; Gioumousis & Stevenson 1958). De acuerdo a esta expresión, la constante cinética no varía con la temperatura y es derivable simplemente a partir de la polarizabilidad de la especie neutra, que en general es conocida para la mayor parte de moléculas de interés en astrofísica³. Numerosos estudios experimentales realizados en un amplio rango de temperaturas han demostrado la validez de la expresión (3.38) para reacciones entre iones positivos y especies neutras apolares (e.g. Anicich & Huntress 1986; Anicich 2003). La mayor parte de moléculas de interés en astrofísica tienen una polarizabilidad en torno a 1 \AA^3 mientras que la masa reducida μ es normalmente unas pocas amu, de modo que para este tipo de reacciones la constante cinética generalmente vale $\approx 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

En el caso de reacciones ion-neutro en que la especie neutra tiene un momento dipolar eléctrico permanente, el potencial de largo alcance deja de ser isótropo y la constante cinética no viene ya dada por la expresión de Langevin. De acuerdo a las teorías cinéticas para este tipo de reacciones la constante cinética varía con la temperatura aproximadamente como $T^{-1/2}$ por lo que alcanza su valor máximo a bajas temperaturas, a 10 K toma valores tan altos como $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (e.g. Herbst 1995). Desde un punto de vista teórico, el tratamiento de reacciones en que la especie neutra es polar resulta más complicado. No obstante existen expresiones que permiten evaluar la constante cinética a partir de unos pocos parámetros fundamentales, al igual que ocurre con la expresión de Langevin. Así, Su & Chesnavich (1982) derivan la siguiente expresión para la constante cinética k_r de una reacción ion-neutro polar:

$$\begin{aligned} k_r &= (0.4767x + 0.6200)k_L && \text{si } x > 2 \\ k_r &= \left(\frac{(x+0.5090)^2}{10.526} + 0.9754\right)k_L && \text{si } x < 2 \end{aligned} \quad (3.39)$$

³Ver e.g. la base de datos *Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase* disponible en la página <http://cccbdb.nist.gov/>, en la que se encuentran recogidos valores de polarizabilidad de un extenso número de moléculas.

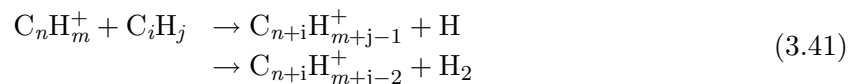
donde k_L es la constante cinética de Langevin dada por la Ec. (3.38) y x es un parámetro adimensional que viene dado por:

$$x = \mu_D / (2\alpha kT)^{1/2} = \frac{3.4744\mu_D(D)}{\sqrt{\alpha(\text{\AA}^3)}} (300/T)^{1/2} \quad (3.40)$$

donde μ_D es el momento dipolar eléctrico permanente de la especie neutra, α es la polarizabilidad de la especie neutra, k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura. En el sistema de unidades cgs el momento dipolar está expresado en statC y la polarizabilidad en cm^3 , de modo que desarrollando la expresión para el parámetro x éste puede expresarse según el último término de la Ec. (3.40), donde μ_D está en unidades de debyes y α en angstroms cúbicos. La expresión (3.39) reproduce razonablemente bien, en torno a un 10-30 %, los valores encontrados experimentalmente para un gran número de reacciones ion-neutro polar, lo que implica que la cinética de este tipo de reacciones está con frecuencia dominada por un proceso de captura (e.g. Maergoiz et al. 2009).

El estudio experimental de la cinética de reacciones ion-neutro se ha limitado de forma casi exclusiva a reacciones con cationes, mientras que tan sólo unas pocas reacciones con aniones han sido estudiadas en el laboratorio. De hecho, únicamente se han estudiado un par de reacciones a baja temperatura y se ha encontrado que la cinética no viene gobernada por un proceso de captura. Así, la reacción $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Br}$ ocurre a una velocidad muy por debajo de la esperada según la expresión (3.39) en un rango de temperaturas 23-300 K (Le Garrec et al. 1997), al igual que la reacción $\text{NH}_2^- + \text{H}_2$, cuya constante cinética toma valores muy por debajo del calculado según la ecuación de Langevin, Ec. 3.38, en un intervalo de temperaturas de 8-300 K, rango en que además el valor medido varía notablemente con la temperatura (Otto et al. 2008). Por otra parte, recientemente se ha estudiado la cinética a 298 K de reacciones entre aniones del tipo C_n^- y CH_n^- con átomos neutros y se ha encontrado que para la mayor parte de ellas la constante cinética toma valores próximos al dado por la ecuación de Langevin (Eichelberger et al. 2007). No obstante, se requiere de un mayor número de estudios sobre reacciones anión-neutro para poder entender mejor cómo funciona la cinética de este tipo de reacciones.

En cualquier caso, las reacciones catión-neutro juegan un papel muy importante en la síntesis de moléculas de cierta complejidad en regiones interestelares frías. Así, por ejemplo reacciones de condensación del tipo:



son una importante ruta de formación de hidrocarburos insaturados con un elevado número de átomos de carbono en nubes oscuras (Herbst & Leung 1989). En cuanto a las reacciones anión-neutro, su importancia para la química del medio interestelar y circunestelar está aún comenzando a ser investigada tras las primeras detecciones de aniones moleculares en el espacio. Por el momento, parece que la reacción entre un anión molecular y átomo neutros es uno de los principales mecanismos de destrucción de los aniones moleculares en nubes oscuras y regiones circunestelares (Millar et al. 2007; Flower et al. 2007).

§ Reacciones de recombinación

La recombinación es un proceso en el que una especie con carga positiva reacciona con otra que tiene carga negativa. En lo que respecta al medio interestelar y circunestelar son de

especial importancia las reacciones de recombinación entre un catión molecular y un electrón libre, las cuales tienden a ser disociativas, i.e. el catión molecular se rompe en varios fragmentos neutros:



Las reacciones de recombinación disociativa entre cationes moleculares y electrones se cuentan entre las reacciones químicas más rápidas que se conocen. Este tipo de reacciones fue originalmente estudiado desde un punto de vista teórico por Bates (1950), quien estimó que la constante cinética debía estar en torno a $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Experimentalmente se ha confirmado que la mayor parte de cationes moleculares de interés en astrofísica molecular se recombinan con electrones con una constante cinética de 10^{-8} - $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. En general se observa que la recombinación ocurre más rápidamente conforme aumenta el número de átomos del catión molecular. Existe además una más o menos acusada dependencia con la temperatura del tipo $k_r \propto T^{-n}$ donde $n = 0$ - 2 , i.e. la recombinación es más rápida a bajas temperaturas (Adams et al. 2006; Florescu-Mitchell & Mitchell 2006).

Aunque la constante cinética de recombinaciones con electrones se han medido para un extenso número de cationes moleculares, la elucidación de los productos permanece en gran medida desconocida para numerosas reacciones. En general se asume que la recombinación resulta en la disociación de los enlaces menos energéticos dando lugar a unos pocos fragmentos, generalmente algunos átomos de H en el caso de cationes moleculares con este elemento. Recientemente se ha experimentado un gran avance en este área gracias a medidas de laboratorio en anillos de almacenamiento de iones (*ion storage rings*), en los que es posible medir la contribución relativa de los distintos productos mediante espectrometría de masas (Larsson 1997). En general se encuentra que la recombinación resulta en una amplia gama de productos, en algunos casos se produce la disociación de algún enlace X-H (donde X = C, O, N, ...) con la expulsión de unos pocos átomos de H mientras que en otros casos se produce una importante fragmentación del catión molecular (Florescu-Mitchell & Mitchell 2006; Geppert & Larsson 2008).

Las reacciones de recombinación disociativa son un sumidero de electrones que reducen el grado de ionización en nubes interestelares y circunestelares, pero también son una fuente de moléculas neutras. De hecho, este tipo de reacciones son el último paso en la síntesis de diversas especies neutras, algunas de ellas isómeros metaestables como HNC, formado a través de la recombinación disociativa del catión HCNH^+ (Semaniak et al. 2001; Amano et al. 2008), y ampliamente observado en numerosas regiones interestelares (Hirota et al. 1998). Existe, no obstante, la posibilidad de que en ciertas regiones interestelares y circunestelares la mayor parte de la carga negativa no sea portada por electrones libres, sino por hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) cargados negativamente (Lepp & Dalgarno 1988) o por aniones moleculares más pequeños del tipo C_nH^- o C_nN^- (Cernicharo et al. 2008). En este caso los cationes moleculares se recombinarían preferentemente con aniones moleculares, ya sean éstos de unos pocos átomos o de tipo PAH. Los cationes se recombinan con aniones moleculares a una velocidad similar o ligeramente superior a la que lo hacen con electrones libres, i.e. $k_r \approx 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, aunque en este caso la reacción suele dar lugar a la neutralización mutua en lugar de a la disociación del catión, i.e.



Esto ciertamente tiene consecuencias para la química en nubes interestelares, principalmente una disminución del grado de ionización de la nube así como alteraciones en las abundancias de

algunas especies (Wakelam & Herbst 2008).

§ Reacciones neutro-neutro

La velocidad de una reacción entre dos especies neutras depende en gran medida de la naturaleza química de las especies involucradas. Así, la reacción entre dos especies estables con una configuración electrónica de capa cerrada (i.e. con todos los electrones de la capa de valencia apareados) posee generalmente una importante barrera de activación independientemente de si la reacción es exotérmica o endotérmica. De acuerdo a la ecuación de Arrhenius, Ec. (3.26), la constante cinética únicamente toma valores apreciables a temperaturas muy elevadas, de miles de grados Kelvin, por lo que en general este tipo de reacciones son poco importantes en la mayor parte de regiones interestelares y circunestelares.

Para aquellas reacciones en que al menos uno de los dos reactivos es un radical o un átomo neutro aún es muy habitual que exista una mayor o menor barrera de activación y, por lo tanto, una mayor o menor dependencia de la constante cinética con la temperatura, de acuerdo a la ecuación de Arrhenius (3.26). Cuando esto sucede normalmente la reacción se vuelve muy lenta a temperaturas bajas y pasa a ser poco importante en regiones interestelares y circunestelares frías. Existen, no obstante, reacciones entre especies neutras que ocurren sin barrera de activación y que por tanto siguen siendo notablemente rápidas a temperaturas muy bajas. Una de las primeras reacciones en que se observó experimentalmente este comportamiento es la reacción $\text{CN} + \text{O}_2$, para la que Sims & Smith (1988) observaron que la constante cinética aumentaba monótonamente a medida que la temperatura era reducida desde 297 K hasta 99 K. Posteriormente el desarrollo de la técnica de enfriamiento en jet supersónico uniforme (*Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme*; CRESU) hizo posible el estudio de la cinética de varias reacciones entre especies neutras a temperaturas tan bajas como 13 K (e.g. Sims et al. 1993). En la actualidad y gracias a esta técnica se ha medido la constante cinética hasta temperaturas muy bajas para un gran número de reacciones entre especies neutras en que una de ellas, cuando no las dos, es un radical o un átomo neutro (ver Tabla 3.1). Todas las reacciones que figuran en la Tabla 3.1 ocurren de forma rápida en el rango de temperaturas estudiado (típicamente desde 13-53 K hasta temperatura ambiente) y poseen constantes cinéticas que muestran una dependencia negativa con la temperatura, i.e. aumentan su valor conforme disminuye la temperatura. Para la gran mayoría de ellas la constante cinética alcanza un valor en torno a $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a la temperatura más baja a la que ha sido estudiada. Este comportamiento implica que la cinética de estas reacciones neutro-neutro está dominada por procesos de captura, al igual que en el caso de las reacciones ion-neutro (e.g. Clary et al. 1994).

De acuerdo a Smith et al. (2006b), las reacciones entre especies neutras de interés en astrofísica molecular caen en una de las dos categorías siguientes: bien (a) la reacción posee una energía de activación que a temperaturas bajas excede de forma significativa el valor de kT , en cuyo caso la reacción se vuelve muy lenta, y por tanto poco importante, en regiones interestelares y circunestelares frías, o bien (b) la reacción no posee barrera de activación de modo que la cinética está dominada por procesos de captura a través de fuerzas de largo alcance entre los reactivos, en cuyo caso la constante cinética toma valores del orden de $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a temperaturas muy bajas, de 10-20 K. A partir de la relativamente extensa información obtenida mediante la técnica CRESU, la cual viene resumida en la Tabla 3.1, es posible establecer algunas reglas en que basarse para predecir la constante cinética de otras reacciones cuya cinética no haya sido estudiada a baja temperatura (ver e.g. Smith et al. 2004, 2006b):

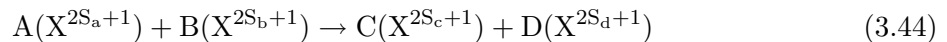
TABLA 3.1: Reacciones neutro-neutro estudiadas a muy baja temperatura.

	Moléculas saturadas						Moléculas insaturadas				Radicales		
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	NH ₃	D ₂	HBr	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₄	O ₂	NO	O(³ P)
B(² P)							23	23			23		
Al(² P)											23		
C(³ P)							15	15	15	15	15	15	
Si(² P)							15	15			15	15	
CH(² Π)	23	23		23	13		23	23			13	13	
OH(² Π)						23							38
CN(² Σ ⁺)		25		25			25	25		15	13		
C ₂ H(² S)							15	15	15	63	15		
C ₂ (¹ Σ ⁺)	24	24	24				24	24			24	24	
C ₂ (³ Π _u)	24	24	24				24	24			24	24	
C ₄ H		39	39				39	39		39			

La tabla recoge la temperatura más baja (en K) a la que se ha medido la constante cinética para las distintas reacciones neutro-neutro. Todas las reacciones han sido estudiadas mediante la técnica CRESU y consisten en reacciones de metátesis, i.e. del tipo $AB + CD \rightarrow AC + BD$. La tabla ha sido construida a partir de la Tabla 2 de Smith et al. (2006b) más los nuevos datos relativos a las reacciones de C₂ (Páramo et al. 2006, 2008) y de C₄H (Berteloite et al. 2008).

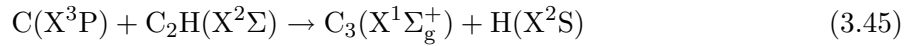
(i) Si una cierta reacción entre dos especies neutras, en que al menos una de ellas es un radical o un átomo neutro, es exotérmica y su constante cinética a temperatura ambiente es mayor que $\sim 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, entonces es muy probable que la reacción ocurra de forma rápida a muy baja temperatura con una constante cinética del orden de $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

(ii) Si las dos especies que participan en la reacción son radicales o átomos neutros (i.e. tienen un estado electrónico fundamental con un spin $S > 0$ y una multiplicidad de spin $2S + 1 > 1$), entonces es probable que la constante cinética se vea reducida, con respecto al valor dado por un proceso de captura, en un cierto factor que viene dado por las degeneraciones o multiplicidades electrónicas de spin de reactivos y productos. Esto es, en el caso de la siguiente reacción genérica



donde e.g. (X^{2S_a+1}) representa un estado electrónico fundamental X con un spin electrónico S_a y por tanto una multiplicidad de spin $2S_a + 1$. Así, existen distintas superficies de energía potencial (*Potential energy surfaces*; PESs) asociadas a los reactivos con valores de spin electrónico S_r (donde $S_r = S_a + S_b, S_a + S_b - 1, \dots, |S_a - S_b|$) así como existen varias PESs asociadas a los productos con valores de spin S_p (donde $S_p = S_c + S_d, S_c + S_d - 1, \dots, |S_c - S_d|$). Para que la reacción ocurra de forma adiabática es necesario que las PESs de reactivos y productos estén correlacionadas, i.e. que tanto el momento angular orbital como el de spin se conserven durante la reacción. En el caso del spin electrónico y de acuerdo a las reglas de Wigner-Witmer debe cumplirse que $S_r = S_p$ (ver e.g. págs. 51-57 de Smith 1980). Las reacciones no adiabáticas en que $S_r \neq S_p$, llamadas reacciones prohibidas por el spin, también son posibles aunque a menudo poseen constantes cinéticas pequeñas. Para reacciones en que tanto S_a como S_b son > 0 existen varias superficies de energía potencial con distintos estados de spin, aunque si la reacción para dar $C + D$ ha de ocurrir de forma adiabática, únicamente puede tener lugar sobre aquellas superficies de energía potencial con un spin S'_r que sea igual al de alguna PES de los productos. El hecho de que no todas las PESs de los reactivos con spin S_r , sino únicamente aquellas con

spin S'_r , den lugar a productos hace que exista un factor estadístico $\sum_i (2S'_{r,i} + 1) / \sum_i (2S_{r,i} + 1) \leq 1$, que reduzca el valor de la constante cinética. Por ejemplo, en el caso de la reacción:



los reactivos pueden reaccionar sobre una superficie de energía potencial doblete ($S = 1/2$) o cuartete ($S = 3/2$), aunque dado que para los productos únicamente existe una superficie de energía potencial doblete, la reacción sólo puede ocurrir sobre ésta, de modo que la constante cinética se vería reducida en un factor $2/(2+4)$ con respecto al valor dado por el proceso de captura.

Aquellas reacciones entre especies neutras que poseen una barrera de activación pueden, no obstante, jugar un papel importante en la química de diversas regiones interestelares y circumstelares calientes, como en los llamados *hot cores*, en ciertas regiones de discos protoplanetarios, o en las regiones internas de envolturas circumstelares. Por ejemplo, la reacción



es exotérmica pero posee una energía de activación de $E_a/k \sim 2000$ K. No obstante, la formación de H_2O ocurre de forma muy eficiente gracias a esta reacción en diversas regiones moderadamente calientes, $T \gtrsim 400$ K (Bergin et al. 1998).

Por su parte, las reacciones sin barrera de activación y que son rápidas en un amplio rango de temperaturas, hasta valores tan bajos como 10 K, juegan un importante papel en diversas regiones frías del medio interestelar y circumstelar. La menor velocidad de este tipo de reacciones neutro-neutro ($k_r \approx 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) con respecto a las reacciones ion-neutro ($k_r \approx 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) se ve a menudo compensada por una mayor abundancia de especies neutras que de cationes, de modo que este tipo de reacciones compiten en importancia con las reacciones ion-neutro. Por ejemplo, en las regiones externas y frías de la envoltura circumstelar de IRC +10216 las moléculas neutras y radicales son mucho más abundantes que los cationes de modo que la química está en gran medida dominada por reacciones entre especies neutras y no por reacciones con cationes (Millar & Herbst 1994).

§ Reacciones de asociación

En una reacción de asociación dos especies A y B se asocian para formar una sola especie AB. En general, este tipo de reacciones transcurren en dos pasos, primero se forma un complejo energético AB^* y posteriormente éste se estabiliza bien cediendo parte de su energía a un tercer cuerpo M mediante una colisión (asociación a tres cuerpos) o bien a través de la emisión de radiación hasta decaer a un estado estable (asociación radiativa):



donde la velocidad de la reacción (a) viene dada por una constante cinética k_M de tercer orden cuyo valor suele estar en torno a $\approx 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$, mientras que la reacción (b) tiene una constante cinética k_{ra} de segundo orden cuyo valor varía enormemente dependiendo de la reacción, desde $< 10^{-25} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ para reacciones extremadamente lentas como la asociación radiativa $\text{H} + \text{H}$ (Malville 1964) hasta valores tan altos como 10^{-8} - $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ para reacciones

cación-neutro con especies de gran tamaño (Herbst & Dunbar 1991). Para una reacción como la descrita en (3.47) el proceso a tres cuerpos dominará sobre el radiativo para densidades n_M mayores que k_{ra}/k_M . En general, las reacciones a tres cuerpos únicamente son competitivas con el resto de reacciones para densidades por encima de $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, i.e. en las atmósferas de estrellas, enanas marrones, y planetas, aunque también en las regiones cercanas al plano medio en discos protoplanetarios.

Las reacciones de asociación radiativa son por lo general lentas aunque en ocasiones pueden alcanzar velocidades suficientemente altas como para resultar competitivas. Una reacción de asociación radiativa puede expresarse mediante el siguiente mecanismo de reacciones básicas (e.g. Gerlich & Horning 1992):



donde k_c es la constante cinética bimolecular de formación del complejo AB^* mediante colisión entre A y B, τ_b es el tiempo de vida media de AB^* con respecto a la disociación de vuelta a los reactivos iniciales A y B, y τ_r es el tiempo de vida media de AB^* con respecto a la emisión radiativa y subsiguiente estabilización del complejo. Es posible expresar la constante cinética bimolecular global de la asociación radiativa como $k_{ra} \sim k_c \tau_b / \tau_r$ (e.g. Field et al. 1980). En general, la formación del complejo viene dada por un proceso de captura, de modo que es habitual estimar la constante k_c mediante la ecuación de Langevin o alguna similar. La constante k_c además es un límite superior a la constante cinética de la asociación radiativa k_{ra} . Una vez formado, el complejo AB^* tiende a disociarse de vuelta hacia los reactivos A y B, y tan sólo una pequeña fracción de complejos se estabiliza mediante la emisión de un fotón, i.e. generalmente $\tau_b \ll \tau_r$. La estabilización radiativa ocurre principalmente a través de la emisión en transiciones de vibración ($\tau_r \sim 10^{-2} \text{ s}$). Así, para que la asociación radiativa ocurra a una velocidad moderadamente rápida es necesario que el complejo sobreviva durante una considerable cantidad de tiempo antes de decaer hacia los reactivos iniciales, i.e. τ_b no puede ser excesivamente pequeño en comparación con τ_r .

La asociación radiativa entre dos especies neutras generalmente ocurre de forma muy lenta. Así, para reacciones como $C + H$, $C + H_2$, $CH + H_2$, $H + OH$, $C + O$, ... la constante cinética calculada está en torno a 10^{-20} - $10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (ver referencias en Woodall et al. 2007). En el caso de que la reacción tenga lugar entre un catión y una especie neutra, el proceso de asociación radiativa se ve favorecido de forma notable. En lo que respecta a la química del medio interestelar y circunestelar son este tipo de asociaciones radiativas catión-neutro las que adquieren una mayor importancia. En general, la asociación radiativa ocurre de forma tanto más rápida cuanto mayor es el tamaño del catión y/o de la especie neutra, principalmente debido a que el número de modos de vibración del complejo aumenta, i.e. τ_r disminuye (Dunbar 1990). Además, a temperaturas bajas la constante cinética de colisión k_c y el tiempo de vida media τ_b suelen aumentar de modo que la asociación radiativa se ve favorecida. Así, la constante cinética k_{ra} suele mostrar una marcada dependencia inversa con la temperatura (T^{-n} , $n > 0$). De acuerdo a la teoría estadística, la constante cinética de la asociación a tres cuerpos varía con la temperatura según $k_M \propto T^{-\ell/2}$, donde ℓ es la suma de grados de libertad de rotación de A y B (Herbst 1979). La misma dependencia con la temperatura puede asumirse para la constante cinética de la asociación radiativa k_{ra} (Gerlich & Horning 1992).

De acuerdo a Herbst (1995), en lo que a la química interestelar se refiere cabe distinguir dos clases de asociaciones radiativas catión-neutro. Primero están aquellas reacciones que tienen lugar entre un catión y H_2 , e.g. $C^+ + H_2$ y $CH_3^+ + H_2$, las cuales debido al reducido tamaño

de los reactivos poseen constantes cinéticas bastante por debajo del límite de Langevin. No obstante, dada la gran abundancia de H_2 estas reacciones no necesitan ser excesivamente rápidas para resultar competitivas. La segunda clase de reacciones está constituida por asociaciones radiativas entre un catión y una especie neutra, ambos con un tamaño moderadamente elevado. La constante cinética de este tipo de reacciones puede alcanzar valores próximos al límite de Langevin, i.e. $\approx 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, en cuyo caso las reacciones se vuelven ciertamente competitivas para la química del medio interestelar y circunestelar.

Un tipo particular de asociación radiativa es la reacción de captura de un electrón libre por parte de una especie neutra, i.e.



En el caso de que la especie neutra A tenga una elevada afinidad electrónica y un tamaño moderadamente grande, la reacción (3.49) puede ser excepcionalmente rápida con una constante cinética próxima al límite de Langevin, i.e. cada colisión que da lugar a captura es reactiva (Herbst 1981). La importancia de este tipo de reacciones en astrofísica molecular ha sido puesta de manifiesto tras la detección de varios aniones moleculares del tipo C_nH^- y C_nN^- en diversas regiones interestelares y circunestelares, los cuales parecen formarse principalmente mediante este tipo de reacciones de captura electrónica (ver Cap. 7).

3.3.2 Interacciones con fotones ultravioleta y rayos cósmicos

Las abundancias moleculares se ven afectadas no sólo por reacciones químicas entre especies en fase gas sino también por procesos en que éstas interactúan con diversas fuentes de radiación y que dan lugar a la destrucción de unas especies y la formación de otras nuevas. Entre los procesos más importantes para la química en el medio interestelar y circunestelar cabe destacar la interacción de moléculas y átomos con fotones ultravioleta y con rayos cósmicos.

Cualquier región del medio interestelar se encuentra bañada por un campo de radiación que tiene su origen en la luz emitida por las estrellas del entorno local galáctico cercano a esa región. El campo de radiación interestelar es especialmente intenso en la región ultravioleta del espectro. En astrofísica es habitual referirse al campo de radiación interestelar (*Interstellar Radiation Field*; ISRF) estimado por Draine (1978) en el ultravioleta lejano, concretamente entre 912 y 2400 Å, como campo ultravioleta interestelar "estándar". En la Fig. 3.4 se aprecia cómo en el rango UV el campo de radiación interestelar de Draine corresponde aproximadamente al de un cuerpo negro a una temperatura de $\sim 24,000 \text{ K}$ diluido, i.e. dividido, por un factor $\sim 10^{16}$. El medio interestelar está por tanto expuesto a este campo de radiación de modo que las moléculas presentes en las distintas regiones interestelares son susceptibles de interactuar con los fotones ultravioleta y sufrir procesos de fotodisociación y fotoionización.

La tasa de fotodisociación/ionización Γ_i para una cierta especie i viene dada por (ver e.g. Roberge et al. 1991):

$$\Gamma_i = \int_{912}^{\lambda_i} 4\pi J(\lambda) \sigma_i(\lambda) d\lambda \quad (3.50)$$

donde $J(\lambda)$ es la intensidad específica media en fotones $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ \AA}^{-1} \text{ sr}^{-1}$, $\sigma_i(\lambda)$ es la sección eficaz de fotodisociación/ionización en cm^2 , y donde la integral en longitud de onda se extiende desde el corte de Lyman (912 Å) hasta una longitud de onda λ_i que depende de cada especie i . La estimación de la sección eficaz de fotodisociación/ionización puede llevarse a cabo de forma experimental para moléculas estables, o bien mediante cálculos teóricos en el caso de radicales

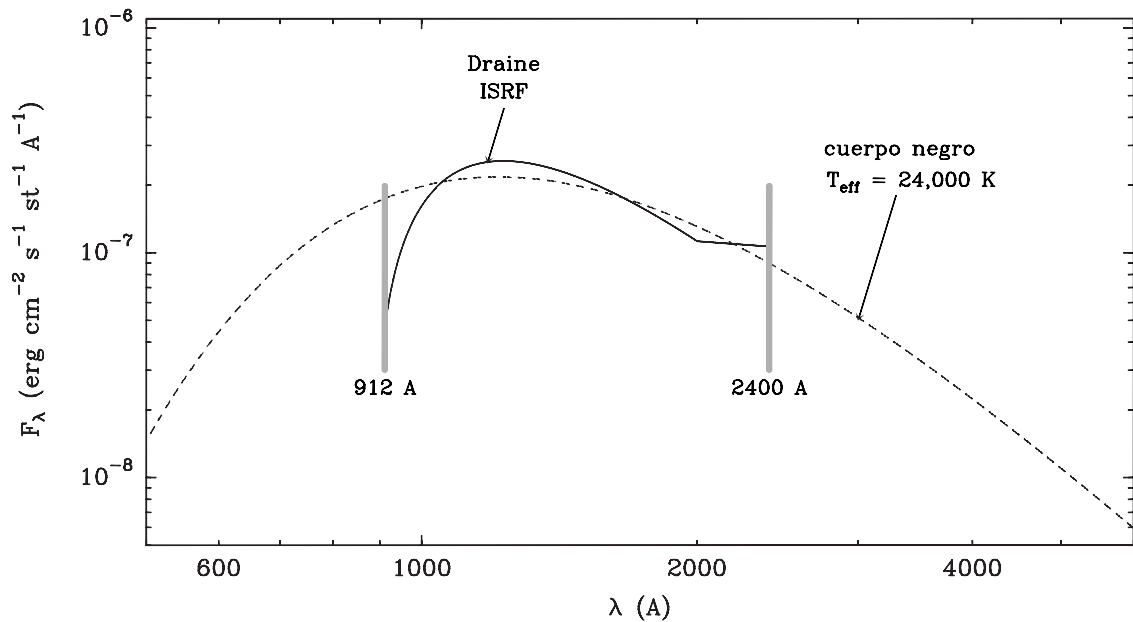


FIGURA 3.4: Comparación entre el campo de radiación interestelar (ISRF) en el UV según Draine (1978), dado por la expresión (2.33) más la extensión de Le Petit et al. (2006) para $\lambda > 2000 \text{ \AA}$, con el correspondiente a un cuerpo negro a 24,000 K diluido, i.e. dividido, por un factor $\sim 10^{16}$.

e iones. Existen diversas fuentes en donde se encuentra recogida información al respecto para especies de interés en astrofísica molecular (e.g. Huebner et al. 1992; van Dishoeck et al. 2006⁴). Generalmente, $\sigma(\lambda)$ es una función continua sobre λ que alcanza su máximo en torno a la energía de excitación vertical correspondiente al estado electrónico involucrado en el proceso de disociación o ionización. Para algunas especies, en cambio, la sección eficaz asociada a la fotodisociación es marcadamente discontinua dado que el proceso ocurre a través de absorción en líneas a longitudes de onda concretas.

A partir de la sección eficaz $\sigma(\lambda)$ es posible evaluar la correspondiente tasa de fotodisociación/ionización de las distintas especies. Bajo el campo ultravioleta interestelar estándar la mayor parte de especies son fotodisociadas o fotoionizadas con una tasa de 10^{-10} - 10^{-9} s^{-1} (Roberge et al. 1991). En regiones cercanas a estrellas calientes el campo ultravioleta puede intensificarse de forma notable con respecto al ISRF, de modo que las tasas de fotodisociación/ionización se verán igualmente incrementadas. Así por ejemplo, en el Sistema Solar a 1 AU del Sol la tasa de fotodisociación o fotoionización de la mayor parte de moléculas y átomos están en torno a 10^{-7} - 10^{-5} s^{-1} (Huebner et al. 1992). Las tasas de fotodisociación y de fotoionización se ven afectadas no sólo por la intensidad del campo UV sino también por el perfil espectral de éste. Esto es, estrellas calientes emitirán preferentemente a longitudes de onda cortas ($\gtrsim 912 \text{ \AA}$) mientras que en estrellas más frías la mayor parte de fotones ultravioleta emitidos corresponderán al extremo de longitudes de onda largas ($\lesssim 2400 \text{ \AA}$). Así por ejemplo, van Dishoeck et al. (2006) encuentran que para un mismo valor del flujo integrado en λ , el campo UV debido a una estrella T Tauri ($T_{\text{eff}} \sim 4000 \text{ K}$) da lugar a tasas de fotodisociación/ionización en torno a 3-4 órdenes de magnitud menores que en el caso del ISRF ($T_{\text{eff}} \sim 24,000 \text{ K}$).

La práctica totalidad de nubes interestelares y circunestelares de se ocupa la astrofísica molecular contienen una mayor o menor cantidad de polvo en forma de pequeñas partículas sólidas. Estos granos de polvo interactúan de forma muy eficaz con la radiación ultravioleta bien a través de procesos de absorción o de dispersión (*scattering*). Así, la extinción ultravioleta

⁴Ver también la página web <http://www.strw.leidenuniv.nl/~ewine/photo/>

proporcionada principalmente por el polvo hace que las regiones internas de las nubes estén en mayor o menor grado protegidas de la radiación ultravioleta interestelar. La estimación de la intensidad del campo ultravioleta $J(\lambda)$ en cada punto de una nube dada requiere de la resolución del transporte de la radiación UV a través de la nube. En astrofísica molecular resulta habitual expresar las tasas de fotodisociación/ionización Γ_i en función de la extinción visual A_V mediante una ecuación del tipo:

$$\Gamma_i = \alpha_i \exp(-\gamma_i A_V) \quad (3.51)$$

donde los coeficientes α_i y γ_i son característicos de cada especie i y en la literatura se encuentran calculados habitualmente para un caso "estándar" que consiste en una nube con geometría plano-paralela que contiene granos de polvo "típicos" del medio interestelar y que está iluminada en ambas caras por el campo de radiación interestelar estándar de Draine (e.g. Roberge et al. 1991; Woodall et al. 2007, ver también la parte relativa a la extinción en Sec. 2.4.1). Para nubes con características diferentes aún es posible modificar los coeficientes en la Ec. (3.51) para adaptarlos a la región bajo estudio. Así, para una nube iluminada por un campo UV con un perfil espectral similar al del ISRF pero χ veces más intenso que éste basta con multiplicar el coeficiente α_i por el factor de intensificación (o debilitamiento) χ . En caso de que la morfología de la nube se aproxime más a una geometría diferente de la plano-paralela, e.g. esférica, entonces es posible corregir por el efecto de la geometría según lo discutido en la parte relativa a la extinción en la Sec. 2.4.1. Para objetos astronómicos que difieran sustancialmente del caso "estándar" (e.g. la forma del espectro UV es muy diferente a la del ISRF o bien el polvo tiene unas propiedades muy distintas a las del polvo "típico" del ISM) los parámetros α_i y γ_i derivados para el caso "estándar" pueden no resultar adecuados, de modo que es necesario resolver el transporte de radiación ultravioleta a lo largo de la nube bajo estudio y evaluar las tasas de fotodisociación/ionización a partir de la Ec. (3.50).

Además del campo de radiación ultravioleta, el medio interestelar se encuentra también bañado por un campo de rayos cósmicos. Estos consisten principalmente en protones, partículas α , electrones, y en menor medida núcleos pesados, los cuales viajan a una velocidad cercana a la de la luz y se originan probablemente en distintas regiones de la galaxia sometidas a condiciones muy energéticas, e.g. remanentes de supernova. El principal efecto de los rayos cósmicos sobre las partículas en fase gas es la ionización de éstas. Así, el flujo de rayos cósmicos viene cuantificado mediante la tasa de ionización ζ_H definida como la probabilidad de que un átomo de H sea ionizado en una unidad de tiempo. La tasa de ionización de H no es sino la integral de la sección eficaz de ionización de un átomo de H sobre el espectro de energía de los rayos cósmicos (e.g. Spitzer & Tomasko 1968). Alternativamente, el flujo de rayos cósmicos puede expresarse en términos de la tasa de ionización de moléculas de hidrógeno ζ_{H_2} , donde $\zeta_{H_2} \approx 2 \zeta_H$ ya que la probabilidad de que un átomo de hidrógeno sea ionizado por un rayo cósmico cambia poco si éste está en forma atómica o molecular. A partir de los datos observacionales disponibles en la época, Spitzer & Tomasko (1968) obtuvieron que ζ_H debía encontrarse entre $6.7 \times 10^{-18} \text{ s}^{-1}$ y $1.2 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}$. El límite inferior se adopta generalmente como el valor canónico en el medio interestelar, lo que implica que $\zeta_{H_2} = 1.3 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$. No obstante, diferentes estudios han estimado valores de ζ_H que difieren considerablemente entre sí por lo que no está claro cuál es el valor típico en el medio interestelar si es que existe uno (Dalgarno 2006b). Además de los átomos y moléculas de hidrógeno, cualquier otra especie presente en el medio interestelar es igualmente ionizada por los rayos cósmicos con una tasa del mismo orden que ζ_H y ζ_{H_2} .

Los rayos cósmicos pueden atravesar columnas de densidad de material de unos cuantos

gramos por centímetro cuadrado sin ser atenuados (Strong et al. 2007), i.e. su capacidad de penetración es unas 1000 veces mayor que la de los fotones ultravioleta. Los rayos cósmicos por tanto proporcionan una fuente de ionización en regiones del medio interestelar que están protegidas frente a la radiación ultravioleta interestelar. Además de los procesos de ionización directa, en el medio interestelar los rayos cósmicos dan lugar de forma indirecta a procesos de ionización y disociación de moléculas a través de fotones ultravioleta generados tras la excitación de estados electrónicos de diversas especies, principalmente H_2 debido a su elevada abundancia (Prasad & Tarafdar 1983). Este campo ultravioleta residual generado por los rayos cósmicos da lugar a tasas de fotodisociación/ionización en torno a 10^{-15} - 10^{-14} s^{-1} , i.e. el efecto es aún más importante que el de ionización directa por rayos cósmicos y en regiones protegidas del campo UV interestelar como e.g. nubes oscuras, tiene un gran importancia de cara a la química como fuente de ionización. Las tasas de fotodisociación/ionización inducida por rayos cósmicos han sido calculadas para varias especies (e.g. Gredel et al. 1989) y pueden encontrarse en diversas fuentes en la literatura (Woodall et al. 2007).

3.3.3 Procesos en la superficie de granos de polvo

La presencia prácticamente ubicua de pequeñas partículas de polvo en el medio interestelar y circunestelar puede influir de forma importante sobre la composición química en fase gas. Por una parte, la interacción entre las partículas en fase gas y los granos de polvo da lugar a un intercambio de material entre ambas fases. Así, los procesos de adsorción retiran material de la fase gas mientras que los procesos de desorción inyectan material en la fase gas. Además, en la superficie de los granos de polvo pueden ocurrir reacciones químicas heterogéneas, de modo que los procesos de desorción pueden devolver a la fase gas material que ha sido procesado químicamente en la superficie de los granos.

La adsorción de una partícula en fase gas sobre la superficie de una partícula sólida de polvo ocurre mediante la colisión entre ambas partículas. La tasa de adsorción $k_{\text{ads},i}$ de una especie i sobre un grano de polvo viene dada por la expresión:

$$k_{\text{ads},i} = S_i \pi a_d^2 \langle v_g \rangle n_d \quad (3.52)$$

donde $k_{\text{ads},i}$ es la probabilidad de que una partícula de i sea adsorbida en una unidad de tiempo (i.e. con unidades de s^{-1}), S_i es un parámetro adimensional denominado coeficiente de pegado (*sticking coefficient*, igual a la probabilidad de que una especie i que colisione con un grano quede adsorbida en la superficie de éste), πa_d^2 es la sección geométrica de los granos de polvo, $\langle v_g \rangle$ es la velocidad media de las partículas en fase gas, y n_d es la densidad de granos de polvo. En general la tasa de adsorción depende de cada especie y de manera especial de la temperatura. A temperaturas elevadas la adsorción está poco favorecida mientras que a temperaturas muy bajas ($\sim 10 \text{ K}$) prácticamente cada colisión da lugar a adsorción, i.e. $S_i \approx 1$ (Leitch-Devlin et al. 1985). En regiones interestelares frías, e.g. nubes oscuras, es por tanto habitual que las moléculas en fase gas se vayan depositando sobre la superficie de los granos de polvo dando lugar a la formación de mantos de hielo sobre éstos.

Así como las partículas en fase gas pueden adsorberse sobre la superficie de los granos de polvo, también pueden retornar a la fase gas mediante diversos procesos de desorción, la importancia relativa de los cuales depende de las condiciones físicas de la región bajo estudio. En regiones moderadamente calientes cobra gran importancia el mecanismo de desorción térmica, en el que la temperaturas de los granos de polvo proporciona la energía necesaria para romper los enlaces entre la superficie sólida y las especies más débilmente adsorbidas de forma que éstas

se liberan a la fase gas. La tasa de evaporación térmica⁵ $K_{\text{evap},i}$ de una especie i viene dada por la expresión:

$$K_{\text{evap},i} = \nu_{0,i} \exp(-E_{D,i}/kT_d), \quad \text{donde} \quad \nu_{0,i} = \sqrt{\frac{2n_s E_{D,i}}{\pi^2 m_i}} \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad (3.53)$$

donde $K_{\text{evap},i}$ es la probabilidad de que una partícula de i sea desorbida de forma térmica en una unidad de tiempo (i.e. con unidades de s^{-1}), $E_{D,i}$ es la energía de adsorción de i , k es la constante de Boltzmann, T_d es la temperatura del grano de polvo, $\nu_{0,i}$ es la frecuencia de vibración de la especie adsorbida i respecto a la red sólida, n_s es la densidad superficial de sitios en el grano adecuados para acoger partículas de la fase gas ($\approx 1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), y m_i es la masa de la especie i (e.g. Tielens & Allamandola 1987; Hasegawa et al. 1992). Así, la tasa de desorción térmica viene principalmente dada por la temperatura de los granos de polvo y ocurre de forma selectiva ya que depende de la energía de adsorción E_D de cada especie. La mayor parte de moléculas tienen una energía de adsorción $E_D/k > 1000 \text{ K}$ (Hasegawa & Herbst 1993), de modo que en nubes frías ($T_d \sim 10 \text{ K}$) la evaporación térmica no es un fenómeno importante ya que la escala de tiempo $1/K_{\text{evap}}$ es generalmente mayor que la edad de la propia nube. En aquellas regiones en donde el polvo está algo más caliente, la desorción térmica sí que juega un papel importante, sobre todo para las especies más volátiles (i.e. con valores de E_D pequeños).

La fotodesorción constituye otro mecanismo de desorción que puede ser muy importante en regiones expuestas a un flujo ultravioleta apreciable. La fotodesorción ocurre a través de la absorción de un fotón (preferentemente ultravioleta) por parte de una molécula adsorbida, lo que sitúa a la molécula en un estado electrónico excitado que, de tener un carácter repulsivo con la superficie sólida, hace que la molécula se desprenda de ésta. La tasa de fotodesorción k_{phot} puede cuantificarse según la expresión:

$$k_{\text{phot},i} = Y_i I_{\text{UV}} \exp(-2A_V) \pi a_d^2 \quad (3.54)$$

donde $K_{\text{phot},i}$ es la probabilidad de que ocurra la fotodesorción de una partícula de i en una unidad de tiempo (i.e. con unidades de s^{-1}), Y_i es el rendimiento de fotodesorción de i (número de partículas de i desorbidas por fotón incidente), I_{UV} es la intensidad del campo ultravioleta (expresada en fotones $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), A_V es la extinción visual y el término $\exp(-2A_V)$ da cuenta de la atenuación del campo UV debida a la extinción, y πa_d^2 es la sección geométrica de un grano de polvo (e.g. Bergin et al. 1995). La principal dificultad para estimar la tasa de fotodesorción reside en la evaluación del rendimiento de fotodesorción Y_i . Este parámetro es difícil de obtener aunque recientemente está comenzando a ser cuantificado para unas cuantas especies gracias a medidas de laboratorio (e.g. Oberg et al. 2009).

Otros mecanismos de desorción que pueden ser importantes son la desorción inducida por rayos cósmicos, que consiste en el calentamiento local o global de los granos de polvo producido por el impacto de rayos cósmicos, principalmente núcleos relativistas de Fe (Hasegawa & Herbst 1993); la desorción inducida por rayos X, en la cual en lugar de un rayo cósmico el grano es calentado al absorber un fotón de rayos X (Léger et al. 1985); y la desorción inducida por reacciones químicas exotérmicas en la superficie de los granos (Garrod et al. 2007).

⁵En sentido estricto la evaporación es el cambio de estado de agregación de fase líquida a fase gas. En este caso las especies adsorbidas sobre la superficie de los granos de polvo están en forma de hielos, i.e. en fase sólida, por lo que sería más correcto referirse al proceso de desorción térmica como sublimación en lugar de evaporación. No obstante, dado que la fase líquida parece no darse en el medio interestelar y circunestelar, en astrofísica es habitual denominar el paso de fase sólida a fase gas indistintamente como evaporación o sublimación.

Además de los procesos de mero intercambio de material entre la fase gas y la fase sólida (adsorción y desorción), las especies adsorbidas sobre la superficie de los granos de polvo pueden participar en reacciones químicas heterogéneas modificando así la composición química de los mantos de hielo. Estas reacciones pueden ocurrir mediante un mecanismo Langmuir-Hinshelwood (i.e. los reactivos difunden sobre la superficie hasta que se encuentran) o Eley-Rideal (i.e. la reacción tiene lugar mediante la colisión de una partícula en fase y otra absorbida en la superficie). En lo que respecta a la química interestelar generalmente se asume que las reacciones sobre la superficie de los granos de polvo ocurren mediante un mecanismo Langmuir-Hinshelwood (e.g. Garrod et al. 2008). La síntesis de numerosas moléculas saturadas observadas en diversas regiones interestelares y circunestelares ocurre probablemente mediante este tipo de reacciones, aunque la verificación teórica de esto resulta complicada en tanto que las tasas de reacción son especialmente inciertas. Existe, no obstante, una reacción de superficie (la formación de H_2 mediante la recombinación de dos átomos de H) que por su importancia en astrofísica ha sido estudiada de forma extensiva. La tasa de formación de H_2 en la superficie de granos de polvo puede expresarse como (e.g. Hollenbach et al. 1971):

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = \frac{1}{2} S_H \epsilon_{H_2} \pi a_d^2 \langle v_H \rangle n_d n_H = \underbrace{\frac{1}{2} S_H \epsilon_{H_2} \pi a_d^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_H}} \frac{m_H}{\hat{\rho}_d \frac{4}{3} \pi a_d^3 \left(\frac{\rho_g}{\rho_d}\right)}}_{R_f} n n_H \quad (3.55)$$

donde n_{H_2} y n_H son la densidad de partículas de H_2 y H respectivamente, S_H es el coeficiente de pegado de los átomos de H, ϵ_{H_2} es el coeficiente de recombinación (definido como la fracción de átomos de H que adsorbidos sobre un grano de polvo se recombinan para formar H_2 en el mismo grano), a_d es el radio de los granos de polvo, $\langle v_H \rangle$ es la velocidad media de los átomos de H en fase gas, n_d es el número de granos de polvo por unidad de volumen. En el segundo término de la Ec. (3.55), $\langle v_H \rangle$ se ha desarrollado en términos de la temperatura cinética del gas T y de la masa de un átomo de hidrógeno m_H , mientras que n_d se ha expresado en términos de $n = n_H + 2 n_{H_2}$ (la densidad total de átomos de H en forma atómica o molecular) a través de la relación en masa entre gas y polvo ($\frac{\rho_g}{\rho_d}$), y de la densidad interna del polvo $\hat{\rho}_d$. Así, la tasa de formación de H_2 (en $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) puede expresarse como el producto de una constante R_f (en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) por la densidad total de átomos de hidrógeno en forma atómica o molecular n y por la densidad de átomos de hidrógeno n_H (ambas en cm^{-3}). Utilizando valores típicos para nubes interestelares densas ($a_d \sim 0.1 \mu\text{m}$, $T \sim 10 \text{ K}$, $\hat{\rho}_d \sim 3 \text{ g cm}^{-3}$, $\frac{\rho_g}{\rho_d} \sim 100$) y un valor para el coeficiente de pegado S_H y para el coeficiente de recombinación ϵ_{H_2} próximos a la unidad se obtiene $R_f \approx 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, mientras que el valor canónico de R_f es $3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, derivado a partir de observaciones astronómicas de nubes difusas en el ultravioleta (Jura 1975). Por su parte, Hollenbach & McKee (1979) derivan para R_f la siguiente expresión dependiente de la temperatura:

$$R_f = 3 \times 10^{-17} \frac{T_2^{0.5} \epsilon_{H_2}}{1 + 0.4(T_2 + T_{d,2})^{0.5} + 0.2T_2 + 0.08T_2^2} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (3.56)$$

donde T_2 y $T_{d,2}$ son la temperatura cinética y la temperatura del polvo en unidades de 100 K. Recientemente, experimentos de laboratorio han investigado la formación de H_2 sobre superficies análogas a las de los granos de polvo interestelares (Pirronello et al. 1997; ? 1999). A partir del análisis de estos experimentos Cazaux & Tielens (2002) obtienen una expresión detallada para el coeficiente de recombinación ϵ_{H_2} en función de la temperatura de los granos de polvo y de diversos parámetros relativos a la interacción entre los átomos de H y la superficie sólida. Según estos resultados, existen dos regímenes bajo los cuales la formación de hidrógeno molecular

ocurre de forma eficiente, a temperaturas bajas (< 100 K) la formación de H_2 está gobernada por la adsorción física o fisisorción de H (i.e. átomos de H unidos a la superficie mediante enlaces débiles) mientras que a temperaturas más elevadas la adsorción química o quimisorción (i.e. átomos de H unidos a la superficie mediante enlaces fuertes) domina la formación de H_2 , la cual resulta eficiente hasta temperaturas de ~ 500 K (Cazaux & Tielens 2004). Las extensivas investigaciones, tanto experimentales como teóricas, sobre esta reacción clave en astrofísica han permitido caracterizar razonablemente bien su cinética. No obstante, aún persisten incertidumbres que, en gran medida, son intrínsecas a todas las reacciones heterogéneas o de superficie y que están relacionadas con la influencia de la estructura física y química de la superficie de los granos de polvo, la cual no se conoce con suficiente detalle para las distintas regiones interestelares y circunestelares.

3.4 Modelos químicos de nubes interestelares y circunestelares

La inmensa mayoría de regiones interestelares y circunestelares son lugares realmente fríos, con temperaturas de unos pocos grados Kelvin en el caso de nubes oscuras, y poseen densidades extraordinariamente bajas, difíciles de alcanzar en el mejor de los vacíos de laboratorio. Bajo estas condiciones, la composición química viene controlada por la cinética en lugar de por el equilibrio químico. De hecho, las abundancias moleculares observadas en el medio interestelar están profundamente alejadas de las abundancias de equilibrio químico. Por ejemplo, a una temperatura de 10 K el equilibrio químico predice que el sistema



está completamente desplazado hacia la formación de metano y agua, con una relación de abundancias $\frac{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^3} \approx 10^{1045} (\text{cm}^{-3})^{-2}$, lo que difiere en más de mil órdenes de magnitud con respecto a la relación de abundancias observada en cualquier nube molecular fría, en donde el hidrógeno molecular y el monóxido de carbono son las especies más abundantes. Esta situación de dramático alejamiento del equilibrio químico es común a la práctica totalidad de regiones interestelares y circunestelares, con la excepción de las atmósferas de estrellas, enanas marrones, y planetas, en donde las elevadas temperaturas y densidades favorecen que la composición química esté próxima a la de equilibrio químico. Por tanto, el estudio de la química en la inmensa mayoría de nubes interestelares y circunestelares requiere de modelos de cinética química que incluyan los procesos químicos más importantes (reacciones químicas en fase gas, procesos de interacción con la radiación, y procesos relacionados con los granos de polvo) con sus correspondientes constantes cinéticas y tasas. La construcción de este tipo de modelos permite identificar qué procesos son los responsables de la síntesis y destrucción de las distintas moléculas en una cierta región interestelar o circunestelar y permite además predecir de forma cuantitativa cuáles son las abundancias de cada una de las especies, de modo que éstas pueden ser comparadas con las abundancias derivadas mediante observaciones astronómicas.

En cualquier modelo de cinética química el objetivo principal consiste en la resolución de un sistema de ecuaciones cinéticas del tipo:

$$\frac{dn_i}{dt} = \underbrace{\sum_{j=1}^{N_f} k_j \prod_{l=1}^{N_{\text{reac}}^j} n_{j,l}}_{\text{formacion de } i} - \underbrace{\sum_{m=1}^{N_d} k_m n_i \prod_{s=1}^{N_{\text{reac}}^m} n_{m,s}}_{\text{destruccion de } i} \quad (3.58)$$

donde los distintos parámetros han sido definidos tras introducir la ecuación (3.33). La resolución del sistema no lineal de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden definido en Ec. (3.63)

permite calcular la evolución temporal de las abundancias de las distintas especies para una cierta región interestelar o circunestelar a partir de las condiciones físicas de la región bajo estudio (temperatura, densidad de partículas, intensidad del campo de radiación ultravioleta y del campo de rayos cósmicos, ...), de las constantes cinéticas y tasas de los distintos procesos químicos, y de unas abundancias iniciales a un tiempo cero. En el caso más sencillo en que las condiciones físicas no varían con el tiempo, la composición química evoluciona hasta que se alcanza un estado estacionario en que las abundancias permanecen constantes. El tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario τ_{st} depende de la velocidad a la que ocurran los distintos procesos químicos. Es posible obviar la evolución temporal de las abundancias y calcular simplemente la composición química en ese estado estacionario imponiendo que para todas las especies i el término $\frac{dn_i}{dt}$ en la Ec. (3.63) sea igual a cero. Para que las abundancias calculadas en estado estacionario sean representativas de la composición química de una cierta nube interestelar o circunestelar es necesario que τ_{st} sea inferior al tiempo dinámico o a la edad de la nube, lo cual en muchas ocasiones no se verifica. Es importante dejar claro que el estado estacionario únicamente implica invariancia con respecto al tiempo pero no implica necesariamente un estado de equilibrio de carácter termodinámico. Es más, en las nubes interestelares la composición química en estado estacionario está siempre muy alejada de la de equilibrio químico.

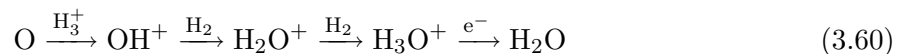
3.4.1 Nubes oscuras

Las nubes oscuras fueron uno de los primeros tipos de regiones en ser estudiadas mediante modelos de cinética química (Herbst & Klemperer 1973), principalmente debido a que estas fuentes astronómicas contienen una gran variedad de moléculas observadas, lo que supone un desafío para los modelos químicos, y a que se prestan especialmente bien a la modelización química por poseer unas condiciones físicas razonablemente bien caracterizadas. En la actualidad, nubes oscuras como TMC-1 continúan siendo objetos astronómicos de referencia de cara a la validación de las redes de reacciones utilizadas en el estudio de la química interestelar (Smith et al. 2004; Wakelam et al. 2006; Woodall et al. 2007).

En una nube oscura la síntesis molecular comienza con la ionización por rayos cósmicos de H_2 y He. Dado que el helio tiene un potencial de ionización muy elevado, He^+ ioniza con facilidad a numerosas especies haciéndolas más reactivas. Por su parte, H_2^+ reacciona inmediatamente con H_2



formando H_3^+ . Debido a que el hidrógeno molecular posee una afinidad protónica inferior a la de la mayor parte de átomos y moléculas, el hidrógeno molecular protonado (H_3^+) reacciona con la mayor parte de especies cediendo un protón y abre así las rutas químicas hacia la formación de otras especies más complejas, e.g.



La síntesis molecular en nubes oscuras es particularmente eficiente e involucra complejas secuencias de reacciones en fase gas (ion-neutro, neutro-neutro, ...) que pueden dar lugar a especies tan complejas como $HC_{11}N$, molécula observada en TMC-1 (Bell et al. 1997).

En un modelo químico de una nube oscura estándar como TMC-1 habitualmente se asumen unas condiciones físicas constantes, típicamente una densidad de 10^4 moléculas de H_2 por centímetro cúbico, una temperatura de 10 K, un campo de radiación ultravioleta despreciable (debido a la elevada extinción del polvo de la propia nube), y una tasa de ionización por rayos

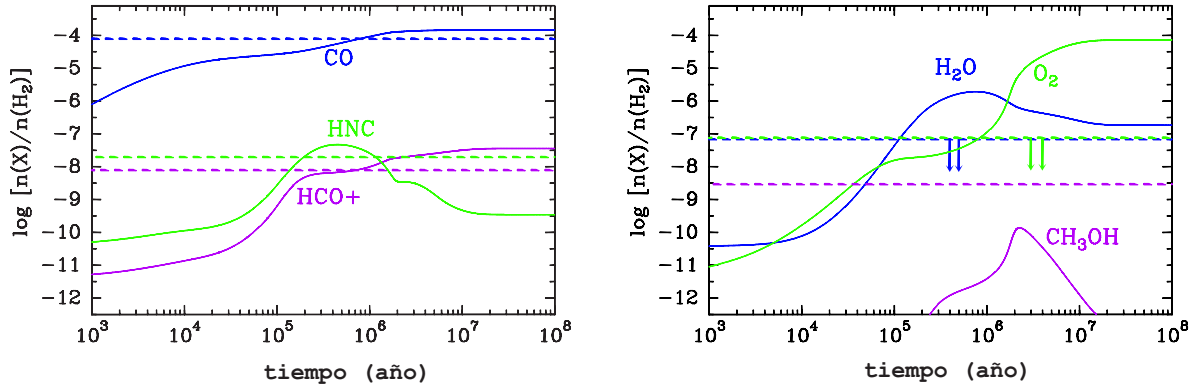
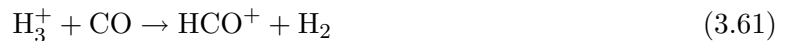


FIGURA 3.5: Abundancias (relativas a H_2) de CO, HNC, HCO^+ , H_2O , O_2 , y CH_3OH con respecto al tiempo para un modelo químico de una nube oscura con $n(H_2) = 10^4 \text{ cm}^{-3}$, $T = 10 \text{ K}$, $A_V = 10 \text{ mag}$, y abundancias iniciales tomadas de Woodall et al. (2007). El conjunto de reacciones químicas incluidas y sus constantes cinéticas corresponden a la versión *dipole-enhanced* (i.e. con una constante cinética para reacciones ion-neutro polar que depende de la temperatura como $T^{-1/2}$) de la base de datos de UMIST (Woodall et al. 2007). En forma de líneas discontinuas horizontales se muestran las abundancias observadas en la posición de máxima emisión de los cianopoliinos en TMC-1 (Smith et al. 2004). En el caso de H_2O y O_2 las abundancias observadas son límites superiores.

cósmicos estándar para el medio interestelar ($\zeta_{H_2} \approx 1.3 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$). Además, generalmente se asume que todos los elementos están inicialmente en forma de átomos neutros o ionizados, excepto el hidrógeno que se encuentra mayoritariamente en forma de H_2 . A modo de ilustración, se ha construido un modelo químico para una nube oscura con estas condiciones y utilizando una red de reacciones químicas tomada de la base de datos de UMIST (Woodall et al. 2007). En la Fig. 3.5 se muestra las abundancias calculadas para unas cuantas moléculas en función del tiempo. Además se muestra, en forma de líneas horizontales discontinuas, la abundancia observada para estas moléculas en la posición de máxima emisión de cianopoliinos en la nube oscura TMC-1 (Smith et al. 2004).

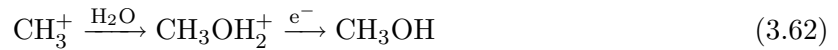
Atendiendo a la parte izquierda de la Fig. 3.5 vemos que el modelo químico predice que el monóxido de carbono se forma con una gran abundancia, lo cual es una clara indicación de que la química está controlada por la cinética y muy alejada del equilibrio químico. La formación de CO ocurre principalmente a través de varias reacciones rápidas entre oxígeno atómico y especies carbonadas (e.g. Nejad & Wagenblast 1999). Por su parte, la formación del catión HCO^+ ocurre a partir de CO mediante la reacción de transferencia protónica por parte de H_3^+ :



mientras que la especie HNC se forma en el modelo a través de la recombinación disociativa del catión $HCNH^+$ (Semaniak et al. 2001; Amano et al. 2008). En la Fig. 3.5 se aprecia como para CO, HCO^+ , y HNC las abundancias calculadas según el modelo, especialmente para una edad temprana de la nube de $\sim 10^5$ - 10^6 años, coinciden bastante bien con las derivadas mediante observaciones. En general, para la mayor parte de las moléculas observadas en TMC-1 la abundancia observada coincide razonablemente bien con la calculada por el modelo químico para una edad de la nube de $\sim 10^5$ años, mientras que las abundancias calculadas en estado estacionario, i.e para edades $> 10^7$ años, muestran un mayor desacuerdo con las observaciones. El punto más reconfortante con respecto a los modelos químicos de nubes oscuras es que, a pesar de la simplicidad e incertidumbres del modelo (e.g. las condiciones físicas no varían con el tiempo, las abundancias a tiempo cero son especialmente inciertas) las abundancias calculadas a una edad temprana están razonablemente de acuerdo con las derivadas mediante observaciones de nubes oscuras como TMC-1 o L134N (Wakelam et al. 2006).

Existen, no obstante, unas cuantas moléculas para las que la abundancia calculada por el modelo químico difiere notablemente de la abundancia observada en nubes oscuras (ver parte derecha en Fig. 3.5). Por ejemplo, el modelo químico predice que las moléculas O_2 y H_2O constituyen una importante reserva del oxígeno en nubes oscuras. No obstante, las observaciones con telescopios espaciales de líneas de rotación de O_2 y H_2O en diferentes nubes oscuras indican que la abundancia relativa a H_2 de estas dos especies es $\lesssim 7 \times 10^{-8}$ (Snell et al. 2000; Pagani et al. 2003), i.e. por debajo de las calculadas por el modelo químico. En el caso del oxígeno molecular la abundancia calculada para edades tardías ($> 10^7$ años) está muy por encima del límite superior derivado mediante observaciones, aunque a edades tempranas ($\sim 10^5$ años) el valor calculado aún es consistente con las observaciones (ver e.g. Quan et al. 2008). En el caso del agua es la abundancia calculada para una edad de $\sim 10^5$ años la que está muy por encima del límite superior derivado a partir de observaciones. De acuerdo a modelos más detallados realizados por Hollenbach et al. (2009) parece que, además de en forma de CO , la principal reserva de oxígeno en nubes oscuras no se encuentra en moléculas de O_2 y H_2O en fase gas sino en forma O atómico en fase gas y de agua helada sobre la superficie de los granos de polvo.

Para otras moléculas como el metanol (CH_3OH) y el propileno (CH_2CHCH_3) ocurre que la abundancia calculada por el modelo químico es muy inferior a la observada, i.e. en el modelo químico faltan por incluir reacciones químicas que sinteticen de forma eficiente a estas moléculas. En el caso de CH_3OH la principal ruta de formación en el modelo químico



involucra dos reacciones que no son suficientemente rápidas, de modo que en ningún momento el metanol alcanza en el modelo una abundancia comparable a la observada, 3×10^{-9} relativa a H_2 (ver e.g. Woodall et al. 2007). En el caso de CH_2CHCH_3 , esta especie no está incluida en la base de datos de reacciones químicas de UMIST⁶ mientras que la base de datos de OSU⁷ únicamente incluye una reacción de formación muy poco eficiente. Así, por el momento es una incógnita qué reacciones químicas son las responsables de que el propileno se forme con una abundancia de 4×10^{-9} respecto a H_2 en la nube oscura TMC-1 (Marcelino et al. 2007).

3.4.2 Envolturas circunestelares

Los modelos de cinética química pueden también aplicarse al estudio de la fotoquímica que tiene lugar en las regiones externas de envolturas circunestelares en torno a estrellas AGB. A efectos del modelo químico generalmente se asume que la nube circunestelar tiene una geometría esférica y que el gas se expande de forma radial a velocidad constante, lo que resulta una aproximación razonable para la mayor parte de envolturas circunestelares. El modelo químico entonces debe calcular la evolución temporal de las abundancias de las distintas especies a medida que el gas viaja desde una región interna dada hasta el final de la envoltura. Por lo tanto, en este caso el tiempo t puede interpretarse como posición radial r ya que ambos están ligados a través de la velocidad de expansión, $v = \frac{dr}{dt}$. Así, la ecuación cinética para cada especie i , análoga a la Ec. (3.63) para el caso de las nubes oscuras, puede escribirse como:

$$\frac{dn_i}{dr} v = \underbrace{\sum_{j=1}^{N_f} k_j \prod_{l=1}^{N_{\text{reac}}^j} n_{j,l}}_{\text{formacion de } i} - \underbrace{\sum_{m=1}^{N_d} k_m n_i \prod_{s=1}^{N_{\text{reac}}^m} n_{m,s}}_{\text{destruccion de } i} - \frac{2n_i}{r} v \quad (3.63)$$

⁶Ver la página web <http://www.udfa.net/>.

⁷Ver la página web <http://www.physics.ohio-state.edu/~eric/research.html>.

TABLA 3.2: Abundancias iniciales para los modelos químicos de envolturas circunestelares.

	He	CO	H ₂ O	N ₂	CO ₂	NH ₃	HCN	H ₂ S	SiO	SiS	SO	SO ₂		
0-cse	0.17	3(-4) ^a	3(-4) ^b	4(-5) ^c	3(-7) ^d	4(-6) ^e	1(-6) ^f	7(-8) ^g	1.7(-7) ^h	2.7(-7) ⁱ	1(-6) ^f	1(-7) ^j		
	He	CO	C ₂ H ₂	N ₂	HCN	CH ₄	NH ₃	C ₂ H ₄	H ₂ S	CS	SiH ₄	SiO	SiC ₂	SiS
C-cse^k	0.17	1(-3)	8(-5)	4(-5)	2(-5)	3.5(-6)	2(-6)	2(-8)	4(-9)	5(-7)	2.2(-7)	1.2(-7)	5(-8)	1(-6)

Abundancias relativas a H₂ en la posición radial inicial ($r = 10^{15}$ cm) para los modelos químicos de la envoltura circunestelar rica en oxígeno (0-cse) y la envoltura circunestelar rica en carbono (C-cse). a(b) significa $a \times 10^b$. Referencias: ^aTeyssier et al. (2006); ^bMaercker et al. (2008); ^cabundancia dada por el equilibrio químico; ^dTsuji et al. (1997); ^eMenten & Alcolea (1995); ^fBujarrabal et al. (1994); ^gZiurys et al. (2007); ^hSchöier et al. (2006b); ⁱSchöier et al. (2007); ^jYamamura et al. (1999); ^kabundancias para IRC +10216 (ver Tabla 5.6).

donde el último término da cuenta de la caída de la densidad de partículas al aumentar el radio debido a la expansión (para una envoltura esférica en expansión a velocidad constante $n \propto r^{-2}$). El cálculo de las abundancias moleculares a lo largo de la envoltura circunestelar requiere del conocimiento de las condiciones físicas en función del radio, i.e. la temperatura, densidad de partículas, campo de radiación ultravioleta, ... (ver Sec. 2.4.1). Las abundancias iniciales en este caso se toman como las abundancias en una cierta posición radial interna, a partir de la cual el modelo de cinética química calcula las abundancias de las distintas especies a medida que el gas se expande hacia el exterior.

A diferencia de las nubes oscuras, en donde la complejidad química se construye a partir de átomos o moléculas muy simples, en las regiones externas de las envolturas circunestelares la síntesis de moléculas ocurre a través de una fotoquímica en la que las moléculas estables formadas en las regiones internas, en condiciones de equilibrio químico o bajo la influencia de fenómenos como ondas de choque o reacciones de superficie, interaccionan con el campo ultravioleta interestelar. A medida que el material circunestelar se expande la opacidad de la envoltura frente a la radiación interestelar disminuye, el gas comienza a estar expuesto al campo ultravioleta interestelar, y las moléculas estables formadas en las regiones internas son fotodisociadas y fotoionizadas dando lugar a radicales e iones. Estas especies reactivas aún tienen tiempo en su viaje hasta el final de la envoltura de tomar parte en reacciones químicas a través de las cuales se forman nuevas moléculas. En la región de la envoltura en donde tiene lugar la fotoquímica, típicamente donde la extinción visual toma valores en torno a una magnitud, la formación de radicales domina sobre la formación de iones (i.e. las moléculas son preferentemente disociadas en lugar de ionizadas por el campo ultravioleta interestelar) de modo que las reacciones entre especies neutras son más importantes que las reacciones ion-neutro.

A modo de ilustración de aplicación de un modelo de cinética química a las regiones externas de una envoltura circunestelar, consideramos a continuación dos nubes circunestelares esféricas, una rica en oxígeno y la otra rica en carbono, que se expanden a una velocidad constante de 15 km s^{-1} , con una tasa de pérdida de masa de $10^{-5} M_{\odot}/\text{año}$, y en las que la variación radial de la temperatura viene dada por las expresiones (2) y (1) respectivamente de MacKay & Charnley (2001). El cálculo de las abundancias de las distintas especies a lo largo de la envoltura se realiza a partir de un radio $r = 10^{15}$ cm. Las abundancias en esta posición radial figuran en la Tabla 3.2 y corresponden a valores calculados en equilibrio químico para las regiones cercanas a la atmósfera estelar o bien a valores derivados a través de observaciones de las zonas internas y calientes de envolturas circunestelares.

En envolturas ricas en oxígeno la molécula más abundante en las zonas internas es (aparte de H₂ y CO) el agua, el cual al entrar en la región de fotodisociación da lugar a OH y

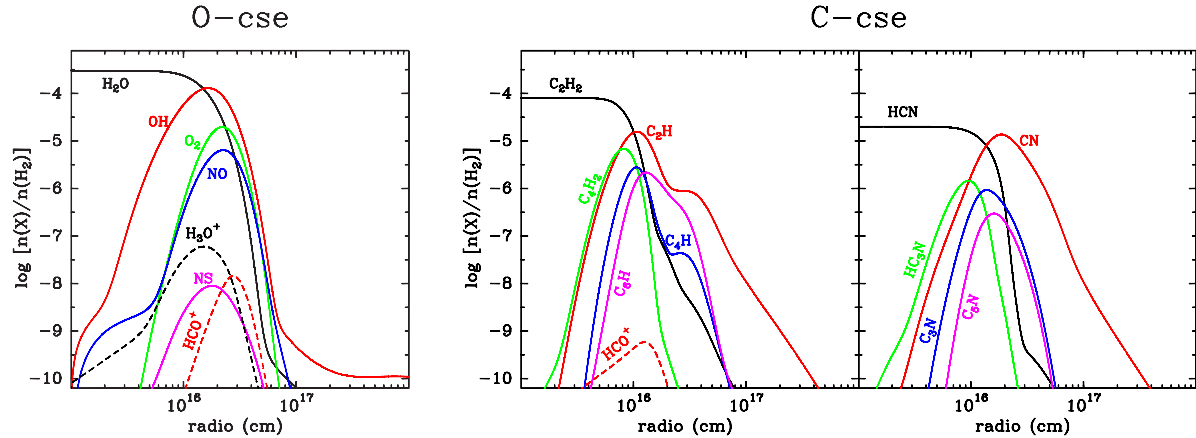


FIGURA 3.6: Abundancias (relativas a H_2) de distintas moléculas en función de la posición radial para una envoltura rica en oxígeno (izquierda) y otra rica en carbono (derecha). En ambos casos la tasa de pérdida de masa es $10^{-5} M_{\odot}/año$. Las abundancias iniciales en $r = 10^{15}$ cm figuran en la Tabla 3.2. La red de reacciones químicas utilizada está descrita en la Sec. 5.4. Únicamente se ha incluido un número reducido de especies en los modelos (e.g. no están incluidos aniones moleculares).

O. La reacción entre estas dos especies



es rápida a baja temperatura (Carty et al. 2006, ver no obstante Quan et al. 2008) y produce oxígeno molecular, el cual a pesar de no haber sido aún detectado en ninguna envoltura circunestelar⁸ alcanza una abundancia relativamente elevada según el modelo químico (ver panel izquierdo en Fig. 3.6). Otras moléculas que, según el modelo, se forman con una abundancia apreciable en las regiones externas son NO (a través de la reacción $N + OH$) y NS (mediante las reacciones $S + NH$ y $N + SH$). Además, los cationes H_3O^+ y HCO^+ se forman con una abundancia moderada a través de las rutas químicas:

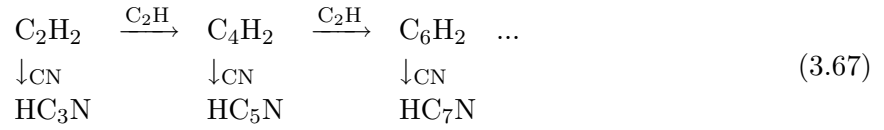


Algunas de las moléculas que el modelo predice se forman abundantemente en las regiones externas de envolturas ricas en oxígeno, e.g. NS , HCO^+ , han sido observadas en objetos de este tipo (Ziurys et al. 2007) confirmando en parte los cálculos teóricos. En general, la fotoquímica que tiene lugar en envolturas ricas en oxígeno no es particularmente rica, i.e. únicamente unas cuantas moléculas constituidas por unos pocos átomos se forman con una abundancia relativamente elevada.

En envolturas ricas en carbono la fotoquímica que tiene lugar es notablemente más rica en cuanto a la cantidad, complejidad, y abundancia de las moléculas formadas. En este caso las moléculas más abundantes en las regiones internas, aparte de H_2 y CO , son C_2H_2 y HCN , cuya fotodisociación produce radicales C_2H y CN , los cuales participan en secuencias de reacciones

⁸A pesar de la dificultad de observar una molécula homonuclear como O_2 , su búsqueda en varios tipos de objetos astronómicos, incluidas CSEs ricas en oxígeno, es uno de los objetivos científicos del Herschel Space Observatory, e.g. a través de los proyectos con tiempo garantizado HIFISTARS (V. Bujarrabal et al.) y Herschel Oxygen Project (P. Goldsmith et al.).

químicas rápidas (ver e.g. Millar & Herbst 1994; Millar et al. 2000)



que van construyendo moléculas de una complejidad creciente como poliinos y cianopoliinos (ver paneles a la derecha en Fig. 3.6). En este caso la presencia de cationes es aún mas limitada que en envolturas ricas en oxígeno y prácticamente se reduce a la especie HCO^+ , la cual se forma a través de la transferencia protónica de H_3^+ a CO según la reacción (3.61). No ocurre lo mismo con los aniones, como veremos en el Cap. 7. La confirmación de estos modelos químicos proviene principalmente de las extensivas observaciones llevadas a cabo sobre el objeto IRC +10216, prototipo de envoltura circunestelar rica en carbono (e.g. Cernicharo et al. 2000a). No obstante, la química que tiene lugar en estos objetos, y de forma particular en IRC +10216, es suficientemente compleja como para que los modelos químicos reproduzcan de forma acertada la abundancia de todas las especies observadas. Así, existe un buen número de moléculas observadas en IRC +10216 para las cuales no entendemos qué reacciones químicas conducen a que se formen con la abundancia con que se observan.

Capítulo 4

Transporte de Radiación y Excitación Molecular

La principal evidencia sobre la presencia de moléculas en el medio interestelar y circunestelar proviene de la detección mediante telescopios de radiación electromagnética emitida desde estas regiones a frecuencias correspondientes a transiciones moleculares. El análisis del perfil e intensidad de estas líneas espectrales nos informa sobre la abundancia de las distintas moléculas, sobre sus condiciones de excitación, y también sobre las condiciones físicas del medio que las alberga. Para extraer este tipo de información es necesario construir un modelo ideal de la región bajo estudio, con unas condiciones físicas y químicas dadas, y llevar a cabo cálculos de excitación molecular y transporte de radiación con objeto de obtener el espectro emergente de la nube y poder así comparar con las observaciones. En este capítulo describiremos brevemente los fundamentos básicos del transporte de radiación en líneas moleculares y las diferentes aproximaciones que permiten llevar a cabo su resolución, con especial énfasis en el formalismo LVG, el cual ha sido ampliamente utilizado a lo largo de esta tesis.

4.1 Consideraciones básicas

§ Transporte de radiación

La radiación electromagnética recogida por un telescopio al apuntar hacia una nube interestelar o circunestelar corresponde esencialmente a la radiación originalmente emitida por la nube, diluida geoméricamente debido a la distancia que separa telescopio y nube¹. La radiación emergente de la nube depende en última instancia de las condiciones físicas y químicas en el interior de ésta, de la existencia de fuentes de radiación continua (e.g. estrellas) situadas dentro o fuera de ésta, y de cómo la radiación sea transportada en el seno de la nube hasta escapar de ella. La ecuación de transporte de radiación en términos monocromáticos, i.e. para una frecuencia ν , puede escribirse como:

$$\frac{dI_\nu}{ds} = -\alpha_\nu I_\nu + j_\nu \quad (4.1)$$

donde I_ν es la intensidad específica (con unidades cgs de $\text{erg s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{Hz}^{-1} \text{sr}^{-1}$), s es el elemento de longitud a lo largo del cual se transporta la radiación (con unidades cgs de cm), α_ν es el coeficiente de absorción (con unidades cgs de cm^{-1}), y j_ν es el coeficiente de emisión (con unidades cgs de $\text{erg s}^{-1} \text{cm}^{-3} \text{Hz}^{-1} \text{sr}^{-1}$). Tras definir la opacidad o profundidad óptica τ_ν y la función fuente S_ν como:

$$d\tau_\nu = \alpha_\nu ds \quad S_\nu = \frac{j_\nu}{\alpha_\nu} \quad (4.2)$$

es posible expresar la Ec. (4.1) de la siguiente manera:

$$\frac{dI_\nu}{d\tau_\nu} = -I_\nu + S_\nu \quad (4.3)$$

¹En el caso de telescopios situados en tierra la radiación recibida desde una nube interestelar o circunestelar depende también de la transmisión de la atmósfera terrestre, la cual se puede corregir mediante diversos procedimientos (ver Cernicharo 1985).

y encontrar la siguiente solución formal (ver e.g. Rybicki & Lightman 1979):

$$I_\nu(\tau_\nu) = I_\nu(0)e^{-\tau_\nu} + \int_0^{\tau_\nu} S_\nu(\tau'_\nu)e^{-(\tau_\nu-\tau'_\nu)}d\tau'_\nu \quad (4.4)$$

donde $I_\nu(0)$ es la intensidad específica en un punto inicial en que $\tau_\nu = 0$, i.e. es la intensidad de la radiación de fondo I_ν^{bg} . Para un medio homogéneo con una función fuente S_ν constante la Ec. (4.4) queda de la siguiente manera:

$$I_\nu = I_\nu^{bg}e^{-\tau_\nu} + S_\nu(1 - e^{-\tau_\nu}) \quad (4.5)$$

Los coeficientes de absorción y de emisión α_ν y j_ν son magnitudes macroscópicas que dan cuenta del grado de absorción o emisión a una frecuencia ν del medio a través del cual se transporta la radiación. En Astrofísica Molecular este medio es normalmente un gas de partículas por lo que es preferible expresar los coeficientes α_ν y j_ν en términos de propiedades microscópicas intrínsecas de las partículas. En este contexto, para una transición entre dos niveles de energía estacionarios, superior u (*upper*) e inferior l (*lower*), de una partícula dada definimos los coeficientes de Einstein de emisión espontánea A_{ul} , de absorción B_{lu} , y de emisión inducida B_{ul} como:

A_{ul} = probabilidad de transición por unidad de tiempo para el proceso de emisión espontánea (s^{-1}).

$4\pi\bar{J}B_{lu}$ = probabilidad de transición por unidad de tiempo para la absorción de un fotón (s^{-1}).

$4\pi\bar{J}B_{ul}$ = probabilidad de transición por unidad de tiempo para el proceso de emisión inducida por absorción de un fotón (s^{-1}).

donde \bar{J} es la intensidad específica integrada sobre la función perfil de línea $\phi(\nu)$ y promediada a todas las direcciones del espacio, i.e.

$$\bar{J} = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} d\Omega \int_0^\infty J_\nu \phi(\nu) d\nu \quad (4.6)$$

La función perfil de línea $\phi(\nu)$ da cuenta de la probabilidad de absorción en un rango de frecuencias en torno a la frecuencia de resonancia ν_0 , tiene unidades cgs de Hz^{-1} , y está normalizada de tal manera que $\int_0^\infty \phi(\nu) d\nu = 1$. En ocasiones se utiliza una función cuadrada igual a $1/\Delta\nu$ con una anchura $\Delta\nu$ en torno a una frecuencia ν_0 , aunque resulta más realista adoptar un perfil de línea de tipo gaussiano:

$$\phi(\nu) = \frac{1}{\Delta\nu\sqrt{\pi}} \exp\left\{-\left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu}\right)^2\right\} \quad (4.7)$$

donde $\Delta\nu$ está relacionado con la anchura total a mitad de máximo FWHM según la expresión $\Delta\nu = \text{FWHM}/(2\sqrt{\ln 2})$. La anchura local de la línea $\Delta\nu$ viene dada por la dispersión microscópica de velocidades, principalmente debida a procesos de microturbulencia Δv_{turb} y a la propia dispersión térmica Δv_{kin} según la expresión:

$$\Delta\nu = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\Delta v_{\text{turb}}^2 + \Delta v_{\text{kin}}^2} \quad (4.8)$$

donde c es la velocidad de la luz. En los modelos de transporte de radiación realizados a lo largo de esta tesis hemos adoptado un perfil de línea gaussiano, dado por las Ecs. (4.7) y (4.8), tanto

para el proceso de emisión espontánea como para los procesos de absorción y emisión inducida, lo que se conoce como hipótesis de redistribución completa en frecuencias.

Los coeficientes de Einstein cumplen las siguientes relaciones

$$g_l B_{lu} = g_u B_{ul} \quad A_{ul} = 4\pi \frac{2h\nu^3}{c^2} B_{ul} \quad (4.9)$$

donde h es la constante de Planck, mientras que g_u y g_l son los pesos estadísticos o degeneraciones de los niveles u y l respectivamente. Las relaciones (4.9) se deducen razonando que en el límite en que la materia se encuentra en equilibrio termodinámico las poblaciones de los niveles u y l deben alcanzar la distribución de Boltzmann y el campo de radiación emitido debe corresponder a la ley de Planck (ver e.g. Rybicki & Lightman 1979). Una vez definidos los coeficientes de Einstein A_{ul} , B_{lu} , y B_{ul} es posible expresar en función de éstos los coeficientes de emisión j_ν y de absorción α_ν . En lo que respecta a la emisión por parte del gas de partículas, la energía emitida en un tiempo dt , en un volumen dV ($dV = ds dA$), en un rango de frecuencias $d\nu$, y en un ángulo sólido $d\Omega$ es igual a:

$$j_\nu ds dA dt d\nu d\Omega = \frac{A_{ul} n_u h\nu \phi(\nu)}{4\pi} dt dV d\nu d\Omega \quad (4.10)$$

mientras que la energía absorbida por el medio en un tiempo dt , en un volumen dV ($dV = ds dA$), en un rango de frecuencias $d\nu$, y en un ángulo sólido $d\Omega$ es igual a:

$$\alpha_\nu I_\nu ds dA dt d\nu d\Omega = 4\pi (n_l B_{lu} - n_u B_{ul}) \frac{I_\nu}{4\pi} h\nu \phi(\nu) dt dV d\nu d\Omega \quad (4.11)$$

donde n_u y n_l son el número de partículas en los estados u y l respectivamente por unidad de volumen (i.e. con unidades cgs de cm^{-3}), y donde la emisión inducida dada por el coeficiente de Einstein B_{ul} se ha tratado como una absorción negativa en la Ec. (4.11). A partir de las Ecs. (4.10) y (4.11) llegamos por tanto a:

$$j_\nu = \frac{h\nu}{4\pi} n_u A_{ul} \phi(\nu) \quad (4.12)$$

$$\alpha_\nu = \frac{c^2 A_{ul} g_u}{8\pi\nu^2} \left(\frac{n_l}{g_l} - \frac{n_u}{g_u} \right) \phi(\nu) \quad (4.13)$$

donde para derivar la Ec. (4.13) hemos utilizado las relaciones entre los coeficientes de Einstein (4.9)². A partir de las Ecs. (4.12) y (4.13) es posible expresar la función fuente S_ν como:

$$S_\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\left(\frac{n_l/g_l}{n_u/g_u} - 1 \right)} \quad (4.14)$$

En este punto definimos el concepto de temperatura de excitación T_{ex} en términos de la relación de poblaciones de los niveles u y l , de forma análoga a cómo la temperatura interviene en la ley de distribución de Boltzmann, i.e.

$$\frac{n_u/g_u}{n_l/g_l} = e^{-h\nu/kT_{\text{ex}}} \quad (4.15)$$

Dependiendo de cuál sea la relación de poblaciones de los niveles u y l pueden distinguirse dos casos diferentes:

²Nótese que dependiendo de cómo se definan los coeficientes de Einstein B_{lu} y B_{ul} , en la literatura (ver e.g. Rybicki & Lightman 1979) puede encontrarse que el término a la derecha en la Ec. (4.13) puede estar dividido por un factor 4π adicional.

$$\begin{aligned}
\text{poblaciones normales:} \quad & \frac{n_l}{g_l} > \frac{n_u}{g_u} \Rightarrow T_{\text{ex}} > 0 \Rightarrow \alpha_\nu > 0 \\
\text{inversión de poblaciones:} \quad & \frac{n_l}{g_l} < \frac{n_u}{g_u} \Rightarrow T_{\text{ex}} < 0 \Rightarrow \alpha_\nu < 0
\end{aligned}$$

donde en el caso de *poblaciones normales* se habla de "emisión térmica". Si además la temperatura de excitación es igual a la temperatura cinética del gas ($T_{\text{ex}} = T_k$) entonces se dice que las poblaciones están termalizadas y que nos encontramos en equilibrio termodinámico local (LTE). En el caso de *inversión de poblaciones* la temperatura de excitación es negativa lo que hace que el coeficiente de absorción α_ν y por tanto la profundidad óptica τ_ν sean también negativos, de modo que la intensidad se ve incrementada, en lugar de disminuir, a medida que la radiación es transportada a través del medio, lo que se conoce como "máser" (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*).

La definición de la temperatura de excitación permite identificar a la función fuente S_ν con la función de Planck B_ν para una temperatura igual a la temperatura de excitación T_{ex} :

$$S_\nu = B_\nu(T_{\text{ex}}) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT_{\text{ex}}} - 1} \quad (4.16)$$

lo cual resulta ilustrativo de cara a interpretar la ecuación de transporte de radiación para un medio homogéneo en los límites de emisión ópticamente delgada y ópticamente espesa. Así, en el caso de una línea ópticamente delgada ($\tau_\nu < 1$) se puede utilizar la aproximación $e^{-\tau_\nu} \approx 1 - \tau_\nu$ mientras que en el caso ópticamente espeso ($\tau_\nu > 1$) se puede aproximar $e^{-\tau_\nu} \approx 0$ de modo que a partir de la Ec. (4.5) llegamos a:

$$\begin{aligned}
\text{emisión ópticamente delgada:} \quad & \tau_\nu \rightarrow 0 \Rightarrow I_\nu = I_\nu^{bg} + [B_\nu(T_{\text{ex}}) - I_\nu^{bg}] \tau_\nu \\
\text{emisión ópticamente espesa:} \quad & \tau_\nu \rightarrow \infty \Rightarrow I_\nu = B_\nu(T_{\text{ex}})
\end{aligned}$$

En resumen, para calcular la intensidad de la radiación emergente de una nube interestelar o circunestelar necesitamos resolver la ecuación de transporte de radiación (4.3), la cual viene expresada en términos de la profundidad óptica τ_ν y de la función fuente S_ν . La profundidad óptica es simplemente la integral a lo largo de una trayectoria dada, e.g. en la dirección de la línea de visión a la nube, del coeficiente de absorción α_ν , el cual hemos visto puede expresarse en términos del coeficiente de Einstein A_{ul} y de las poblaciones del nivel superior u e inferior l según la Ec. (4.13). Asimismo la función fuente puede expresarse en función de las poblaciones de los niveles u y l según la Ec. (4.14). Por lo tanto, es necesario conocer las poblaciones de los niveles u y l para poder resolver la ecuación de transporte de radiación y obtener la intensidad emergente de la nube.

§ Excitación molecular: equilibrio estadístico

En este punto es necesario acudir a las ecuaciones de equilibrio estadístico, las cuales permiten evaluar las poblaciones de los niveles de una especie X a partir de los distintos procesos de poblamiento y despoblamiento. Así, construyendo una ecuación como la siguiente:

$$\frac{dn_i}{dt} = \underbrace{\sum_{j \neq i} n_j (B_{ji} \bar{J}_{ij} + \gamma_{ji} n)}_{\text{poblamiento de } i} + \sum_{j > i} n_j (A_{ji}) - \underbrace{n_i \sum_{j \neq i} (B_{ij} \bar{J}_{ij} + \gamma_{ij} n)}_{\text{despoblamiento de } i} - n_i \sum_{j < i} A_{ij} \quad (4.17)$$

para cada uno de los niveles i e imponiendo la condición de estado estacionario ($\frac{dn_i}{dt} = 0$) junto con la de conservación ($\sum_i n_i = n_X$, donde n_X es el número de partículas de la especie X por

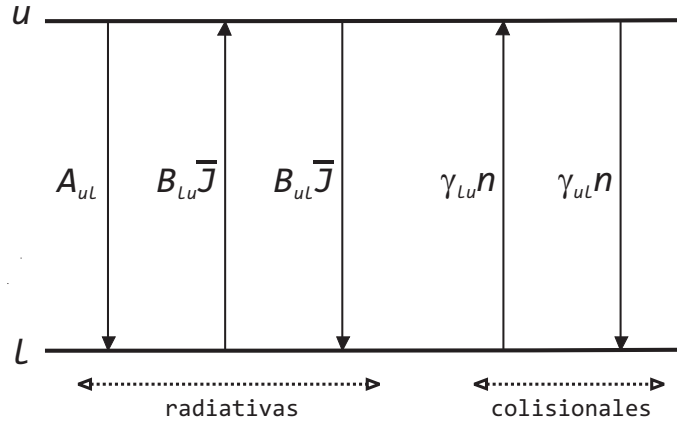


FIGURA 4.1: Tipos de transiciones radiativas y colisionales entre dos niveles superior u e inferior l con sus correspondientes tasas (en unidades de s^{-1}).

unidad de volumen), se obtiene un sistema lineal de ecuaciones algebraicas que en principio puede resolverse mediante algún método numérico, e.g. eliminación de Gauss-Jordan o descomposición LU. Examinemos, no obstante, en detalle las distintas magnitudes y parámetros que intervienen en la Ec. (4.17). Según se muestra en la Fig. 4.1, cada nivel i puede poblarse y despoblarse a través de procesos radiativos y colisionales. Las transiciones radiativas ocurren mediante los procesos de emisión espontánea, absorción, y emisión inducida, los cuales vienen representados en la Ec. (4.17) por los términos A_{ij} y $B_{ij} \bar{J}_{ij}$, donde \bar{J}_{ij} es la intensidad específica del campo de radiación a la frecuencia de resonancia de la transición $i \rightarrow j$ integrada sobre la función perfil de línea $\phi(\nu)$ y promediada a todas las direcciones del espacio según la Ec. (4.6). Las transiciones colisionales están promovidas por colisiones inelásticas entre partículas de la especie X y otras partículas abundantes (en nubes moleculares éstas son mayoritariamente moléculas de H_2 y en menor medida átomos de He) y vienen representadas en la Ec. (4.17) por los términos $[\gamma_{ij} n]$, donde n es la densidad de las partículas que colisionan con la especie X , y donde γ_{ij} es el coeficiente de colisión de la transición $i \rightarrow j$, el cual tiene unidades cgs de $cm^3 s^{-1}$) y es igual a la sección eficaz de colisión promediada sobre la distribución de velocidades de Boltzmann para una temperatura cinética T :

$$\gamma_{ij}(T) = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{kT}\right)^2 \int_0^\infty \sigma_{ij}(E_c) E_c e^{-E_c/kT} dE_c \quad (4.18)$$

donde k es la constante de Boltzmann, μ es la masa reducida de las partículas que colisionan, y $\sigma_{ij}(E_c)$ es la sección eficaz de colisión de la transición $i \rightarrow j$ para una energía de colisión E_c . Las secciones eficaces de colisión $\sigma_{ij}(E_c)$, estado a estado y para distintas energías de colisión, se obtienen normalmente mediante cálculos teóricos ab initio ya que a través de métodos experimentales es realmente difícil derivar estos parámetros de forma precisa. Dado que en el límite en que las colisiones dominan sobre los procesos radiativos debe alcanzarse una distribución de poblaciones de Boltzmann, los coeficientes de colisión de des-excitación γ_{ul} y de excitación γ_{lu} , donde $u > l$, deben verificar la relación de balance detallado:

$$\gamma_{lu} = \gamma_{ul} \frac{g_u}{g_l} e^{-h\nu/kT} \quad (4.19)$$

donde ν es la separación energética entre los niveles l y u expresada como frecuencia.

La base de datos `basecol`³ junto con el programa MLVG (Cernicharo 2009) recogen buena parte de los coeficientes $\gamma_{ij}(T)$ calculados hasta la fecha para colisiones entre moléculas

³Ver página web <http://basecol.obspm.fr/>

de interés en astrofísica y átomos de He o moléculas de H₂, por lo que ha sido utilizada frecuentemente a lo largo de esta tesis para obtener los coeficientes de colisión de des-excitación γ_{ul} ($u > l$), mientras que los coeficientes de excitación γ_{lu} han sido sistemáticamente calculados a partir de la relación de balance detallado (4.19). En algunos casos en que no se dispone de coeficientes de colisión calculados de forma teórica es posible utilizar distintas aproximaciones para estimar los coeficientes de colisión a partir de otros que sí hayan sido calculados.

Por ejemplo, una situación habitual se da cuando únicamente se han calculado los coeficientes para colisiones inelásticas entre una molécula X y un átomo de He, y se necesitan los coeficientes análogos para colisiones entre X y una molécula de H₂. En este caso se suelen estimar los coeficientes simplemente corrigiendo por el cambio de masa reducida del sistema, i.e. los coeficientes de colisión γ_{ij} se multiplican por un factor $(\mu_{X,H_2}/\mu_{X,He})^{-1/2}$ ya que $\gamma_{ij} \propto \mu^{-1/2}$ según la Ec. (4.19). A lo largo de esta tesis hemos utilizado de forma recurrente esta aproximación para evaluar los coeficientes de des-excitación por colisiones con moléculas de H₂ a partir de los coeficientes de des-excitación por colisiones con átomos de He, y viceversa.

También puede ocurrir que los cálculos ab initio únicamente se hayan llevado a cabo para transiciones que involucran hasta un cierto nivel y se necesiten conocer los coeficientes de colisión para transiciones que involucren niveles superiores en energía. En este caso es posible estimar los coeficientes mediante la aproximación súbita de orden infinito (IOS; *Infinite Order Sudden*), formalismo teórico en que se ignora la diferencia de energía entre los distintos niveles (i.e. es válida en el límite en que la energía de colisión es grande comparada con la diferencia de energía entre los niveles) y que permite expresar la matriz entera de coeficientes de colisión en términos de los coeficientes que conectan el nivel fundamental con el resto de niveles. Así, en el caso de transiciones de rotación en moléculas lineales con un estado electrónico fundamental $^1\Sigma$ los coeficientes de colisión $\gamma_{J \rightarrow J'}$ (donde J y J' son los números cuánticos de rotación de los niveles inicial y final respectivamente) pueden expresarse en términos de los coeficientes de des-excitación $\gamma_{L \rightarrow 0}$ que llevan al nivel $J=0$ desde todos los niveles superiores según la expresión (Goldflam et al. 1977):

$$\gamma_{J \rightarrow J'} = (2J' + 1) \sum_{L=|J-J'|}^{J+J'} (2L + 1) \begin{pmatrix} J & J' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \gamma_{L \rightarrow 0} \quad (4.20)$$

donde el operador $\begin{pmatrix} J & J' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ es el símbolo $3-j$ de Wigner. La utilización de la Ec. (4.20) requiere la evaluación de los coeficientes de colisión $\gamma_{L \rightarrow 0}$ para niveles L superiores a los calculados de forma teórica, en cuyo caso es necesario realizar alguna extrapolación en J , e.g. $\log \gamma_{J \rightarrow 0} = a + bJ$. En el caso de moléculas lineales con un estado electrónico $^2\Sigma$ es posible utilizar la aproximación IOS para evaluar los coeficientes de colisión de rotación $\gamma_{N,J \rightarrow N',J'}$ (donde N, J y N', J' son los números cuánticos de rotación de los estados inicial y final respectivamente) a partir de los coeficientes $\gamma_{J \rightarrow 0}$ de la correspondiente molécula con un estado electrónico $^1\Sigma$ (generalmente una molécula con un tamaño y masa similar para la que se hayan calculado de forma teórica los coeficientes de colisión) mediante la expresión (Alexander et al. 1986):

$$\gamma_{N,J \rightarrow N',J'} = (2J' + 1)(2N + 1)(2N' + 1) \sum_L \begin{pmatrix} N' & L & N \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left\{ \begin{matrix} N & N' & L \\ J' & J & 1/2 \end{matrix} \right\} (2L + 1) \gamma_{L \rightarrow 0} \quad (4.21)$$

donde el sumatorio se extiende desde $L = \max[|J - J'|, |N - N'|]$ hasta $L = \min[J + J', N + N']$ y el operador $\left\{ \begin{matrix} N & N' & L \\ J' & J & 1/2 \end{matrix} \right\}$ es el símbolo $6-j$ de Wigner. Del mismo modo, para moléculas lineales con un estado electrónico $^3\Sigma$ los coeficientes de colisión de rotación $\gamma_{N,J \rightarrow N',J'}$ pueden evaluarse

mediante la aproximación IOS según la expresión (Corey 1984):

$$\gamma_{N,J \rightarrow N',J'} = (2J' + 1)(2N + 1)(2N' + 1) \sum_L \begin{pmatrix} N' & N & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left\{ \begin{matrix} L & J & J' \\ 1 & N' & N \end{matrix} \right\}^2 (2L + 1) \gamma_{L \rightarrow 0} \quad (4.22)$$

donde el sumatorio se extiende desde $L = \max[|J - J'|, |N - N'|]$ hasta $L = J + J'$. Por último, en el caso de moléculas lineales con un estado electrónico ${}^2\Pi$ los coeficientes de colisión de rotación $\gamma_{J,\Omega,\epsilon \rightarrow J',\Omega,\epsilon'}$ (donde ϵ es el número cuántico correspondiente a la paridad, igual a +1 ó -1) para transiciones entre estados con igual número cuántico de spin-órbita Ω pueden evaluarse mediante la aproximación IOS según la expresión (Alexander 1982; ver también apéndice en Turner 1994):

$$\gamma_{J,\Omega,\epsilon \rightarrow J',\Omega,\epsilon'} = (2J' + 1) \sum_{L=|J-J'|}^{J+J'+1} \frac{(2L + 1)}{(L + 1)} \begin{pmatrix} J' & L & J \\ -\Omega & 0 & \Omega \end{pmatrix}^2 \frac{1}{2} \left[1 - \epsilon\epsilon'(-1)^{J+J'+L} \right] (2L + 1) \gamma_{L \rightarrow 0} \quad (4.23)$$

mientras que para transiciones entre estados con distinto número cuántico de spin-órbita Ω los coeficientes de colisión $\gamma_{J,\Omega,\epsilon \rightarrow J',\Omega',\epsilon'}$ vienen dados por la expresión:

$$\gamma_{J,\Omega,\epsilon \rightarrow J',\Omega',\epsilon'} = (2J' + 1) \sum_{L=|J-J'+1|}^{J+J'} \frac{(2L + 1)}{(L - 1)} \begin{pmatrix} J' & L & J \\ -\Omega' & 2 & \Omega \end{pmatrix}^2 \frac{1}{2} \left[1 - \epsilon\epsilon'(-1)^{J+J'+L} \right] (2L + 1) \gamma_{L \rightarrow 0} \quad (4.24)$$

Hacemos notar que la aproximación IOS no garantiza valores precisos de los coeficientes de colisión pero al menos proporciona un marco teórico en base al cual llevar a cabo la extrapolación hasta niveles más altos en energía.

Llegados a este punto conviene recapitular. Según hemos visto la resolución de la ecuación de transporte de radiación (4.3) a las frecuencias de resonancia de las distintas transiciones de una molécula dada requiere del conocimiento de la profundidad óptica τ_ν y de la función fuente S_ν , magnitudes que según las Ecs. (4.13) y (4.14) dependen en última instancia de las poblaciones de los niveles de energía superior e inferior involucrados en las distintas transiciones. Por otra parte, el cálculo de las poblaciones de los niveles a través de las ecuaciones de equilibrio estadístico requiere del conocimiento del campo de radiación \bar{J} a las frecuencias de resonancia, ya que éste influye sobre las poblaciones de los niveles mediante los procesos radiativos de absorción y emisión inducida según se muestra en la Ec. (4.17). El problema que se plantea es por tanto cómo desacoplar el cálculo del transporte de radiación y el de las poblaciones de los niveles. Existen varias aproximaciones para abordar este problema, algunas de las cuales trataremos en la sección siguiente.

4.2 Soluciones al problema del transporte de radiación

El problema del transporte de radiación puede enunciarse como: "encuéntrese un valor del campo de radiación \bar{J} para cada línea que insertado en las ecuaciones de equilibrio estadístico de lugar a unas poblaciones de los niveles n_i tales que introducidas en la ecuación de transporte de radiación produzcan un campo de radiación consistente con el utilizado inicialmente". El acoplamiento entre el transporte de la radiación y las poblaciones de los niveles hace necesario acudir a complejos métodos iterativos aproximados que tienen como principal objetivo encontrar el valor del campo de radiación \bar{J} que permita obtener las poblaciones de los niveles mediante las ecuaciones de equilibrio estadístico. Una vez que las poblaciones de los niveles han sido

calculadas en cada punto de la nube interestelar o circunestelar el problema del transporte de radiación puede darse por concluido ya que la intensidad emergente se obtiene directamente integrando la ecuación de transporte de radiación (4.3) en la dirección de la línea de visión, en lo que se conoce como trazado de rayos (ver más adelante en Sec. 4.3). Existen al menos un par de situaciones límite en que las complicaciones derivadas del acoplamiento entre el transporte de radiación y las poblaciones de los niveles desaparecen. En primer lugar, si el gas se encuentra en equilibrio termodinámico a una temperatura T resulta inmediato obtener las poblaciones de los niveles ya que éstas vienen dadas por la distribución de Boltzmann para una temperatura T . En segundo lugar, cuando el campo de radiación en las líneas, i.e. el generado por las transiciones moleculares, es poco importante de cara a la determinación de las poblaciones de los niveles (esto es, en el límite de líneas ópticamente delgadas), es posible calcular las tasas de poblamiento y despoblamiento y obtener las poblaciones de los niveles resolviendo directamente las ecuaciones de equilibrio estadístico (4.17) sin tener en cuenta el campo de radiación \bar{J} .

§ Diagrama de temperatura de rotación

El diagrama de temperatura de rotación es uno de los métodos más sencillos que permite derivar propiedades físicas y químicas de las nubes moleculares a partir de la intensidad de las líneas de rotación observadas para una molécula dada. Concretamente, este método proporciona la columna de densidad y la temperatura de rotación de la molécula observada de forma directa, aunque a expensas de una serie de hipótesis que rara vez se cumplen de manera conjunta en el medio interestelar o circunestelar. Veamos en qué consiste.

El exceso de intensidad sobre la radiación de fondo que emerge de un medio homogéneo viene dado, según la Ec. (4.5), por la expresión:

$$I_\nu - I_\nu^{bg} = (S_\nu - I_\nu^{bg})(1 - e^{-\tau_\nu}) \quad (4.25)$$

En este punto introducimos los conceptos de temperatura de brillo T_B y temperatura de radiación T_R como magnitudes alternativas para expresar la intensidad específica I_ν como:

$$I_\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT_B} - 1} \quad I_\nu = \frac{2k\nu^2}{c^2} T_R \quad (4.26)$$

esto es, T_B es la temperatura de un cuerpo negro que emitiera una intensidad I_ν y T_R es la temperatura equivalente de Rayleigh-Jeans. En el régimen de Rayleigh-Jeans ($h\nu \ll kT$) la función de Planck se comporta de forma lineal con la temperatura, i.e. $B_\nu(T_1) + B_\nu(T_2) = B_\nu(T_1 + T_2)$, lo que permite escribir la ecuación de transporte de radiación en términos de temperaturas. Así, utilizando la Ec. (4.16) la Ec. (4.25) queda de la siguiente manera:

$$\Delta T_R = (T_{\text{ex}} - T_{bg})(1 - e^{-\tau_\nu}) \quad (4.27)$$

donde ΔT_R es el exceso de temperatura de radiación sobre el fondo, T_{ex} es la temperatura de excitación de la transición, y T_{bg} es la temperatura de la radiación de fondo. Por otra parte, a partir de la definición de τ_ν en (4.2) y de las Ecs. (4.7), (4.15), y (4.13) la profundidad óptica en el centro de la línea puede expresarse como:

$$\tau_\nu = \frac{A_{ul}c^3}{8\pi^{3/2}\nu^3\Delta v} N_u (e^{h\nu/kT_{\text{ex}}} - 1) \quad (4.28)$$

donde Δv es la anchura del perfil de línea expresado en velocidad equivalente radial y N_u es la columna de densidad de moléculas en el nivel superior de la transición. En el límite de emisión

ópticamente delgada ($\tau_\nu \rightarrow 0$; $1 - e^{-\tau_\nu} \rightarrow \tau_\nu$) y de Rayleigh-Jeans ($h\nu \ll kT_{\text{ex}}$; $e^{h\nu/kT_{\text{ex}}} \rightarrow h\nu/kT_{\text{ex}}$), y expresando el coeficiente de Einstein de emisión espontánea A_{ul} en términos de la fuerza de línea S_{ul} y del momento dipolar eléctrico permanente μ como:

$$A_{ul} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} \frac{S_{ul} \mu^2}{g_u} \quad (4.29)$$

(donde g_u es peso estadístico del nivel superior u) las Ecs. (4.27) y (4.28) resultan en:

$$W = \frac{T_{\text{ex}} - T_{\text{bg}}}{T_{\text{ex}}} \frac{8\pi^3 \nu S_{ul} \mu^2}{3k g_u} \quad (4.30)$$

donde W es el exceso de la temperatura de radiación de la línea integrado en velocidad equivalente radial, i.e. $W = \int \Delta T_{\text{R}} dv = \Delta T_{\text{R}} \Delta v \sqrt{\pi}$. Ahora, si la temperatura de excitación es sustancialmente mayor que la temperatura de la radiación de fondo ($T_{\text{ex}} \gg T_{\text{bg}}$) y si los niveles se encuentran poblados de forma térmica de acuerdo a una única temperatura de rotación T_{rot} ($T_{\text{ex}} = T_{\text{rot}}$ para todas las transiciones) de modo que:

$$\frac{N_u}{N} = \frac{g_u}{Z_{\text{rot}}} e^{-E_u/kT_{\text{rot}}} \quad (4.31)$$

(donde Z_{rot} es la función de partición de rotación para una temperatura T_{rot} y E_u es la energía del nivel superior de la transición) entonces llegamos finalmente a la ecuación de temperatura de rotación:

$$\log \left(\frac{3kW}{8\pi^3 \nu S_{ul} \mu^2} \right) = \log \left(\frac{N}{Z_{\text{rot}}} \right) - \frac{\log e}{kT_{\text{rot}}} E_u \quad (4.32)$$

a partir de la cual es posible construir un diagrama en que se represente $\log(3kW/8\pi^3 \nu S_{ul} \mu^2)$ en función de E_u para distintas líneas de una misma molécula observadas en una fuente astronómica dada y realizar un ajuste para derivar la columna de densidad de moléculas en la dirección de la línea de visión N y la temperatura de rotación T_{rot} . Recordamos que la Ec. (4.32) se basa en una serie de supuestos: (i) la emisión molecular se encuentra en el límite de Rayleigh-Jeans, (ii) las líneas son ópticamente delgadas, (iii) todos los niveles de rotación se encuentran en equilibrio termodinámico a una temperatura T_{rot} , (iv) la temperatura de la radiación de fondo es despreciable frente a la temperatura de rotación, y por último (v) el medio responsable de la emisión molecular es un medio homogéneo.

§ Formalismo LVG

El formalismo LVG (*Large Velocity Gradient*) fue originalmente desarrollado por Sobolev (1960) y posteriormente aplicado por Castor (1970) a la formación de líneas atómicas en las envolturas en expansión de estrellas Wolf-Rayet. Hoy en día constituye uno de los métodos aproximados más utilizados en el dominio de la Astrofísica Molecular de cara al análisis e interpretación de las observaciones astronómicas. El formalismo LVG asume la existencia de un elevado gradiente de velocidades que desacopla radiativamente regiones cercanas debido al desplazamiento en frecuencia por efecto Doppler, y utiliza el concepto de probabilidad de escape para evaluar el campo de radiación \bar{J} de forma local, i.e. en cada una de las regiones desacopladas radiativamente entre sí.

En el caso de una nube esférica que se encuentra en expansión radial, el campo de radiación \bar{J} en una posición radial r de la envoltura puede escribirse de la siguiente manera (ver el desarrollo completo en Castor 1970):

$$\bar{J}(r) = (1 - \beta)S_\nu(r) + \beta^c I_\nu^c \quad (4.33)$$

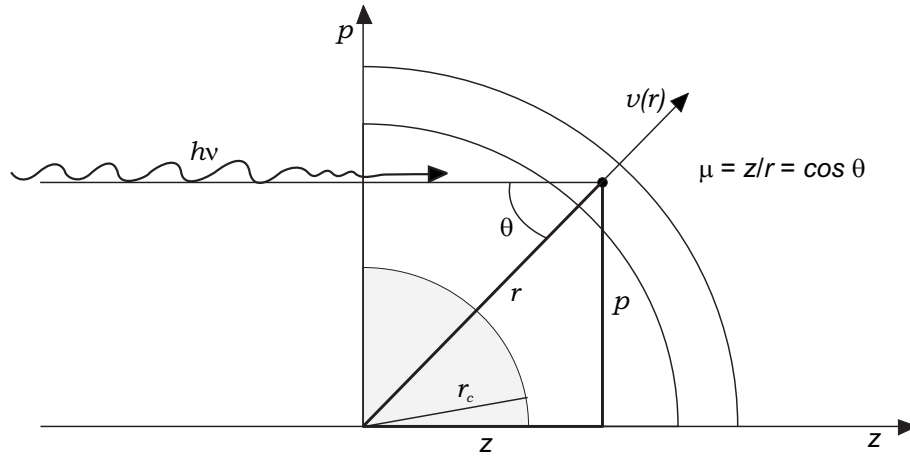


FIGURA 4.2: Esquema de propagación de rayos según el formalismo LVG para una geometría esférica. Los rayos avanzan en la dirección del eje z hacia z positivos, mientras que p es el parámetro de impacto. El ángulo formado por la dirección radial y la de propagación de los rayos es θ y su coseno es μ . El esquema incluye una fuente central esférica de radiación de fondo, cuyo radio es r_c .

en donde se asume que la función fuente $S_\nu(r)$ únicamente depende de las condiciones físicas en la posición radial r , y donde I_ν^c es la intensidad específica de la radiación de fondo emitida por una fuente central de continuo (e.g. una estrella). Los parámetros β y β^c son las denominadas probabilidades de escape y vienen dadas por las expresiones:

$$\beta = \int_0^1 \left\{ \frac{1 - e^{-\tau(r)}}{\tau(r)} \right\} d\mu \quad \beta^c = \frac{1}{2} \int_{[1-(r_c/r)^2]^{1/2}}^1 \left\{ \frac{1 - e^{-\tau(r)}}{\tau(r)} \right\} d\mu \quad (4.34)$$

donde μ es el coseno del ángulo formado entre la dirección radial y la dirección del rayo (ver Fig. 4.2), y donde $\tau(r)$ es la profundidad óptica a lo largo de la trayectoria con parámetro de impacto igual a $p = r(1 - \mu^2)^{1/2}$ desde $z = -\infty$ hasta $z = (r^2 - p^2)^{1/2}$, la cual viene dada por:

$$\tau(r) = \frac{\tau_0}{1 + \mu^2 \left(\frac{d \ln v(r)}{d \ln r} - 1 \right)}, \quad \tau_0 = \frac{c^2 A_{ul} g_u}{8\pi \nu^2} \left(\frac{n_l}{g_l} - \frac{n_u}{g_u} \right) \frac{c}{\nu} \frac{r}{v(r)} \quad (4.35)$$

donde $\frac{d \ln v(r)}{d \ln r}$ es el gradiente logarítmico de la velocidad radial. τ_0 es la profundidad óptica total a lo largo de la trayectoria de parámetro de impacto constante $p = r(1 - \mu^2)^{1/2}$, i.e. desde $z = -\infty$ hasta $z = \infty$, aunque debido al desacoplamiento radiativo entre las diferentes regiones únicamente contribuye a τ_0 la materia situada en el entorno de la posición radial r (ver más detalles en Castor 1970).

La evaluación del campo de radiación \bar{J} mediante la expresión (4.33) resulta muy útil e intuitiva y únicamente requiere de la evaluación de las probabilidades de escape β y β^c , cuyo sentido físico es el siguiente:

β es la probabilidad de que un fotón emitido en una línea molecular en el entorno de la posición radial r escape de la región sin ser absorbido.

β^c es la probabilidad de que un fotón emitido en una línea molecular en el entorno de la posición radial r escape de la región sin ser absorbido e incida sobre la fuente central.

donde el parámetro β^c puede interpretarse además como la probabilidad de escape en cualquier dirección (i.e. β) multiplicada por la probabilidad de que el fotón incida sobre la fuente central,

lo que viene dado por el factor de dilución geométrica $W(r, r_c)$:

$$W(r, r_c) = \frac{1}{2} \left[1 - \left(1 - \frac{r_c^2}{r^2} \right)^{1/2} \right] \quad (4.36)$$

de modo que $\beta^c \approx \beta W(r, r_c)$. Así, en el límite en que $\beta \rightarrow 0$ ningún fotón logrará escapar de la región local de modo que $\bar{J}(r) = S_\nu(r)$, mientras que si $\beta \rightarrow 1$ ocurrirá todo lo contrario, esto es, todos los fotones creados mediante la emisión en líneas moleculares escaparán de la región de modo que únicamente la fuente central de radiación de fondo contribuirá al campo de radiación local, i.e. $\bar{J}(r) = W(r, r_c) I_\nu^c$.

En la práctica el gradiente de velocidad radial es generalmente desconocido por lo que se suele asumir que $\frac{d \ln v(r)}{d \ln r} = 1$, lo que de acuerdo a la Ec. (4.34) resulta en una expresión muy sencilla para la probabilidad de escape β :

$$\beta = \frac{1 - e^{-\tau_\nu}}{\tau_\nu} \quad (4.37)$$

la cual es válida para una nube esférica en expansión radial (veáse van der Tak et al. 2007 y referencias en el artículo para expresiones de β en otras geometrías).

El formalismo LVG resulta ser una excelente aproximación para resolver el problema del transporte de radiación en regiones con un elevado gradiente de velocidad. En envolturas circunestelares como la que nos ocupa en esta tesis, el gradiente de velocidad radial es elevado únicamente en las regiones internas en donde el gas es acelerado, mientras que en la parte externa de la envoltura, una vez que el gas ha alcanzado la velocidad terminal de expansión, el gradiente de velocidad se mantiene en valores bajos. En nubes interestelares o circunestelares sin un elevado gradiente de velocidad las distintas regiones estarán acopladas radiativamente entre sí. Aún así, en estos casos el formalismo LVG aún es una buena aproximación para tratar el transporte de radiación de líneas ópticamente delgadas ($\tau \lesssim 1$). En el caso de líneas moleculares ópticamente espesas el formalismo LVG produce resultados poco precisos (tanto menos cuanto más ópticamente espesas son las líneas) por lo que resulta necesario acudir a métodos de resolución del transporte de radiación no locales, i.e. que tengan en cuenta el acoplamiento radiativo entre distintas regiones de la nube. Existen varios métodos que permiten tratar el transporte de radiación en aquellos casos en que existe un fuerte acoplamiento radiativo entre los distintos puntos de la nube, tanto en el caso de emisión ópticamente espesa o delgada. Entre los más ampliamente utilizados destacan los métodos basados en el método Monte Carlo, los cuales simulan el transporte de radiación a través de la nube con la ayuda de números aleatorios (Bernes 1979), y los de tipo Iteración Lambda en que se evalúa el campo de radiación de forma iterativa mediante la construcción de un operador matemático de tipo Λ (Rybicki & Hummer 1991), así como sus respectivas versiones aceleradas (ver una breve descripción de todos ellos en van Zadelhoff et al. 2002).

§ Aplicación del formalismo LVG a una envoltura circunestelar con capas

A continuación describimos brevemente el código de transporte de radiación utilizado a lo largo de esta tesis para estudiar la emisión molecular de la envoltura circunestelar de IRC +10216. Los cálculos se realizan dividiendo la envoltura circunestelar radialmente en diversas capas, cada una de las cuales se considera un medio homogéneo con unas condiciones físicas y químicas constantes, y se resuelve el problema del transporte de radiación de forma independiente en cada una de ellas, procediendo desde la capa más interna hasta la más externa.

La resolución del transporte de radiación en cada una de las capas se realiza según el formalismo LVG de forma similar a otros programas LVG como Radex (van der Tak et al. 2007) o el código MLVG (Cernicharo 2009). A continuación detallamos los pasos que lleva a cabo el código para resolver el problema del transporte de radiación en una envoltura dividida radialmente en capas concéntricas.

El objetivo último es, por tanto, determinar las poblaciones de los niveles en cada capa, a partir de lo cual el cálculo del perfil de las líneas emergentes es inmediato (ver Sec. 4.3). Debemos pues resolver las ecuaciones de equilibrio estadístico (4.17) para lo cual es necesario evaluar previamente el campo de radiación local \bar{J} en cada capa:

$$\bar{J} = (1 - \beta)S_\nu + \beta I_\nu^{bg} \quad (4.38)$$

el cual depende de la función fuente S_ν , de la probabilidad de escape β , y de la intensidad específica de la radiación de fondo I_ν^{bg} . La función fuente S_ν puede evaluarse como:

$$S_\nu = \frac{j_{\nu,g} + j_{\nu,d}}{\alpha_{\nu,g} + \alpha_{\nu,d}} \quad (4.39)$$

donde los coeficientes de emisión y de absorción de la línea molecular $j_{\nu,g}$ y $\alpha_{\nu,g}$ (donde el subíndice g se refiere a *gas*) vienen dados por las expresiones:

$$j_{\nu,g} = \frac{hc}{4\pi^{3/2}} \frac{n_u}{\Delta v} \quad \alpha_{\nu,g} = \frac{c^3 A_{ul} g_u}{8\pi^{3/2} \nu^3 \Delta v} \left(\frac{n_l}{g_l} - \frac{n_u}{g_u} \right) \quad (4.40)$$

donde Δv es la anchura del perfil de línea local expresada en velocidad, i.e. $\Delta v = c\Delta\nu/\nu$ - ver Ecs. (4.7) y (4.8), mientras que los coeficientes de emisión de los granos de polvo $j_{\nu,d}$ y $\alpha_{\nu,d}$ (donde el subíndice d se refiere a *dust*) pueden expresarse como:

$$j_{\nu,d} = \alpha_{\nu,d} B_\nu(T_d) \quad \alpha_{\nu,d} = \kappa_d \frac{\langle m_g \rangle n}{\left(\frac{\rho_g}{\rho_d} \right)} \quad (4.41)$$

donde $B_\nu(T_d)$ es la función de Planck a una temperatura igual a la temperatura del polvo T_d , κ_d es la opacidad del polvo expresada en términos de sección eficaz por unidad de masa de polvo (i.e. con unidades cgs de $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$), $\langle m_g \rangle$ es la masa promedio de una partícula de gas, n es la densidad de partículas de gas, y $\left(\frac{\rho_g}{\rho_d} \right)$ es la relación en masa entre gas y polvo. Por su parte, la probabilidad de escape β puede evaluarse a partir de la profundidad óptica τ_ν como:

$$\tau_\nu = \frac{c^3 A_{ul} g_u}{8\pi^{3/2} \nu^3 \Delta v} N_{\text{mol}} \left(\frac{x_l}{x_l} - \frac{x_u}{x_u} \right) \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1 - e^{-\tau_\nu}}{\tau_\nu} \quad (4.42)$$

donde x_u y x_l son las poblaciones de los niveles superior e inferior expresadas como fracción (i.e. $\sum_i x_i = 1$, donde el sumatorio se extiende a todos los niveles) y N_{mol} es la columna de densidad molecular, para la cual tomamos el valor de la densidad de moléculas proyectada en la dirección radial dentro de la capa en cuestión. Por último, la intensidad de la radiación de fondo I_ν^{bg} está compuesta por varias contribuciones (ver esquema en Fig. 4.3):

$$I_\nu^{bg} = B_\nu(T_{\text{cmb}}) + I_\nu^* + I_\nu^d \quad (4.43)$$

donde $B_\nu(T_{\text{cmb}})$ corresponde a la radiación de fondo de microondas ($T_{\text{cmb}} = 2.7 \text{ K}$), I_ν^* corresponde a la radiación emitida por la estrella central transportada a través de las capas más internas que la capa bajo estudio, de modo que tras aplicar sucesivamente la Ec. 4.5 se obtiene la siguiente expresión:

$$I_\nu^* = \left\{ \left\{ B_\nu(T_*) W(r, R_*) e^{\tau_{\nu,1}} + W(r, r_1) S_{\nu,1} (1 - e^{\tau_{\nu,1}}) \right\} e^{\tau_{\nu,2}} + W(r, r_2) S_{\nu,2} (1 - e^{\tau_{\nu,2}}) \right\} \dots \quad (4.44)$$

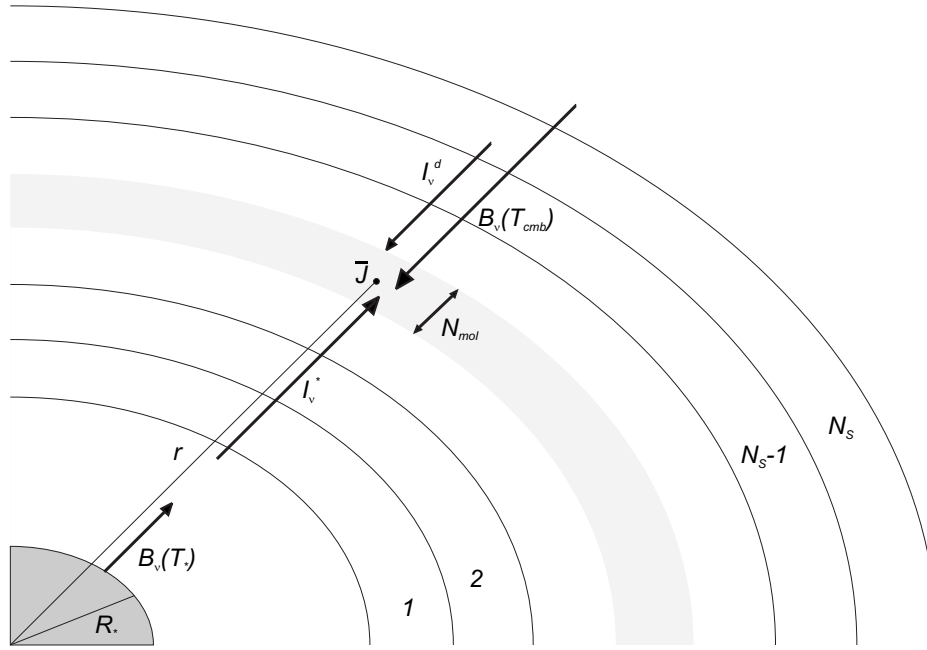


FIGURA 4.3: Esquema de aplicación del formalismo LVG en una envoltura circumestelar con capas en donde se señalan algunas de las magnitudes más relevantes.

donde T_* es la temperatura efectiva de la estrella central, $W(r_i, r_j)$ es el factor de dilución geométrica definido en la Ec. (4.36), y donde los (sub)superíndices 1, 2, ... en τ_ν y S_ν se refieren a las capas 1^o, 2^o, ... desde la más interna hasta la inmediatamente anterior a la capa en cuestión. De acuerdo a la Ec. (4.44), I_ν^* corresponde a la radiación estelar diluida geoméricamente y atenuada por el material situado entre la estrella y la capa en cuestión, más la emisión propia de este material circumestelar más interno. La intensidad denominada como I_ν^d en la Ec. (4.43) se refiere a la radiación de fondo proveniente del polvo de las capas más externas a la capa en cuestión. Así, I_ν^d viene dado por una expresión similar a la Ec. (4.44) excepto porque el término $B_\nu(T_*)$ desaparece, los índices 1, 2, ... pasarían a ser N_s , $N_s - 1$, ... (donde N_s es el número de capas) hasta llegar a la capa inmediatamente más externa que la capa en cuestión, y únicamente el polvo contribuye a τ_ν y S_ν (ya que para las capas más externas aún no hemos resuelto el transporte de radiación al proceder en la resolución desde dentro hacia fuera).

Veamos, en este punto disponemos de expresiones para evaluar la función fuente S_ν , la probabilidad de escape β , y la intensidad de la radiación de fondo I_ν^{bg} , de modo que podemos utilizar la Ec. (4.38) para calcular el campo de radiación local \bar{J} en una capa dada y resolver las ecuaciones de equilibrio estadístico para esa capa. No obstante, dado que tanto S_ν como β (a través de τ_ν) dependen de las poblaciones de los niveles es necesario proceder de forma iterativa. Esto es, inicialmente asumimos unas poblaciones para los niveles, e.g. una distribución de Boltzmann, a partir de las cuales es posible evaluar S_ν y τ_ν , y por tanto el campo de radiación \bar{J} , y resolver las ecuaciones de equilibrio estadístico. Con las nuevas poblaciones de los niveles obtenidas podemos volver a evaluar el campo de radiación \bar{J} , esta vez algo más realista, y obtener nuevos valores para las poblaciones de los niveles. Tras un cierto número de iteraciones generalmente se alcanza la convergencia cuando las poblaciones obtenidas no varían de forma significativa. Este procedimiento se repite de manera secuencial resolviendo el problema del transporte de radiación desde, y por lo tanto obteniendo las poblaciones de los niveles en, la capa más interna hasta la más externa.

4.3 Cálculo del perfil de línea

En esta sección describiremos el método utilizado para calcular los perfiles de línea observados con un telescopio dado al apuntar hacia una envoltura circunestelar, una vez que las poblaciones de los niveles han sido determinadas en todas las capas de la envoltura.

§ Intensidad emergente

El cálculo de la intensidad emergente se realiza mediante la técnica de trazado de rayos en la que se integra la ecuación de transporte radiativo a lo largo de las trayectorias dadas una serie de parámetros de impacto. Dado que pretendemos calcular el perfil de la línea, el trazado debe realizarse para una cierta cantidad de frecuencias ν en torno a la frecuencia central de la transición ν_0 , o lo que es lo mismo para una cierta cantidad de velocidades equivalentes en la línea de mirada v en torno a la velocidad cero, ya que por efecto Doppler tenemos que $v = c \frac{(\nu_0 - \nu)}{\nu_0}$. La forma del perfil de las líneas vendrá fundamentalmente dada por el campo macroscópico de velocidades de la envoltura, el cual es generalmente muy superior a la dispersión de velocidades debida a microturbulencia o a movimientos térmicos. En resumen, pretendemos calcular, para cada una de las transiciones en que estemos interesados, la intensidad específica emergente $I(p, v)$ en función del parámetro de impacto p y de la velocidad equivalente en la línea de mirada v . La Fig. 4.4 muestra un esquema de cómo se procede para calcular la intensidad emergente $I(p, v)$ mediante la técnica de trazado de rayos en una envoltura circunestelar con capas. En el esquema se considera el transporte de radiación a lo largo de una trayectoria con un parámetro de impacto p desde la coordenada $z = -\infty$, de donde proviene una radiación de fondo con una intensidad específica $I^{bg}(p, v)$ hasta $z = +\infty$ en donde se encuentra el observador. A lo largo de esta trayectoria la radiación atraviesa la capa N_s , la capa N_{s-1} , y nuevamente la capa N_s antes de escapar de la envoltura y llegar al observador. En el ejemplo de la Fig. 4.4 la intensidad de fondo $I^{bg}(p, v)$ corresponde a la radiación de fondo cósmico de microondas, mientras que para aquellos parámetros de impacto que intersecten a la estrella central $I^{bg}(p, v)$ corresponde a la radiación estelar. Si se plantea el transporte de la radiación considerando a cada capa como un medio homogéneo, utilizando la Ec. (4.5) llegamos a la siguiente expresión para el ejemplo mostrado en la Fig. 4.4:

$$I(p, v) = \left\{ \left[I^{bg}(p, v)e^{\tau_{21}} + S_{N_s}(1 - e^{-\tau_{21}}) \right] e^{-\tau_{32}} + S_{N_{s-1}}(1 - e^{-\tau_{32}}) \right\} e^{-\tau_{43}} + S_{N_s}(1 - e^{-\tau_{43}}) \quad (4.45)$$

donde S_{N_s} y $S_{N_{s-1}}$ son las funciones fuente en las capas N_s y N_{s-1} respectivamente, las cuales son conocidas, y τ_{ij} es la profundidad óptica a una frecuencia dada por la velocidad equivalente v , i.e. $\nu = \nu_0(1 - \frac{v}{c})$, a lo largo de la trayectoria de parámetro de impacto p y entre los puntos z_i y z_j que delimitan a una capa dada. Las distintas profundidades ópticas τ_{ij} deben ser evaluadas mediante la expresión:

$$\tau_{ij}(p, v) = \frac{c^2 A_{ul} g_u}{8\pi \nu^2} \left(\frac{n_l}{g_l} - \frac{n_u}{g_u} \right) \int_{z_i}^{z_j} \phi(p, v, z) dz \quad (4.46)$$

donde las poblaciones de los niveles n_u y n_l en la capa que atraviesa el rayo entre z_i y z_j han sido previamente determinadas, y donde la mayor dificultad proviene de evaluar la integral del perfil de línea $\phi(p, v, z)$ sobre z a lo largo de la trayectoria de parámetro de impacto p dentro de la capa en cuestión, en donde la componente de la velocidad de expansión v_{exp} en el eje z varía para coordenada z . Así, teniendo en cuenta que $v_z = -\frac{\dot{z}}{r} v_{\text{exp}} = -\frac{z}{(z^2 + p^2)^{1/2}} v_{\text{exp}}$ (donde

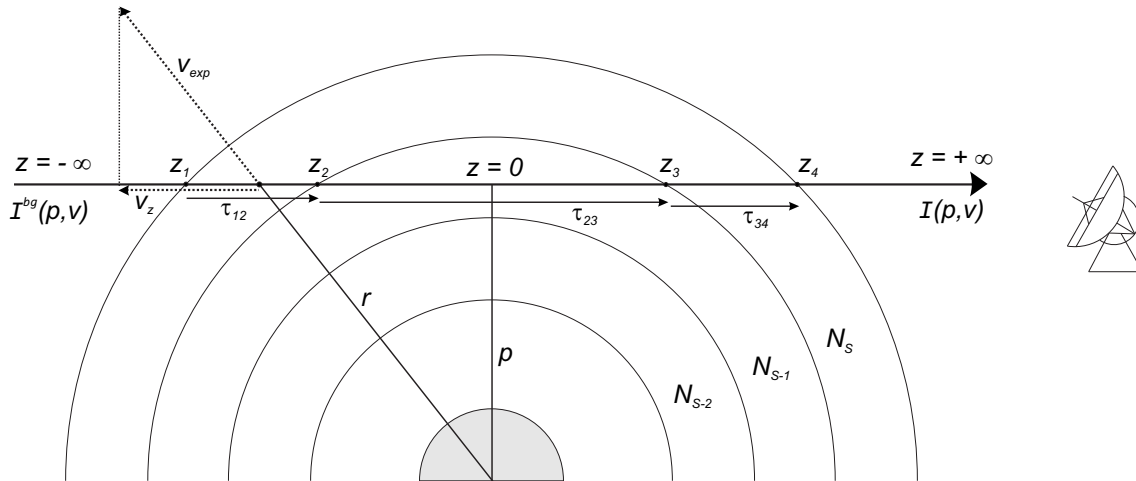


FIGURA 4.4: Esquema de trazado de rayos en una envoltura circumestelar con capas en donde se señalan algunos de los parámetros más relevantes.

el signo $-$ proviene del convenio de velocidades en la línea de visión, i.e. para z positivos la componente de velocidad v_z es negativa ya que el gas se acerca al observador) y expresando la función de perfil de línea ϕ_ν dada por la Ec. (4.7) en términos de velocidad equivalente en lugar de en términos de frecuencia obtenemos:

$$\phi(p, v, z) = \frac{c}{\sqrt{\pi}\nu_0\Delta v} \exp \left\{ - \left(\frac{v + \frac{z}{(z^2+p^2)^{1/2}} v_{\text{exp}}}{\Delta v} \right)^2 \right\} \quad (4.47)$$

donde Δv es la anchura local del perfil de línea debida a procesos microscópicos de microturbulencia y dispersión térmica, y v_{exp} es la velocidad macroscópica radial de expansión de la envoltura. Utilizando la expresión de $\phi(p, v, z)$ dada por la Ec. (4.47) la integral en (4.46) puede resolverse de forma numérica o bien de forma analítica si aproximamos que el radio r prácticamente no varía con z dentro de cada capa, i.e. $(z^2 + p^2)^{1/2}$ es una constante en la Ec. (4.47), lo cual resulta una buena aproximación si la envoltura se ha dividido en un número de capas elevado. Así, mediante la evaluación de las distintas profundidades ópticas τ_{ij} es posible obtener finalmente la intensidad específica emergente $I(p, v)$ en función del parámetro de impacto p y de la velocidad equivalente v para cada una de las transiciones moleculares en que estemos interesados.

§ Respuesta del telescopio

Una vez que la intensidad específica emergente $I(p, v)$ de una nube interestelar o circumestelar ha sido evaluada es posible calcular el espectro que se obtendría al apuntar hacia la nube con un radiotelescopio dado. En radioastronomía es habitual expresar la intensidad como una temperatura, por lo que utilizaremos la siguiente expresión para referirnos a la intensidad emergente:

$$T_R(p, v) = \frac{c^2}{2k\nu^2} I_\nu(p, v) \quad (4.48)$$

donde I_ν es la intensidad específica total emergente y T_R es la temperatura equivalente de Rayleigh-Jeans. En el caso de líneas moleculares resulta más conveniente sustraer la intensidad debida a la radiación de fondo, la cual normalmente posee una distribución en frecuencias continua, y atender a la intensidad de la línea por encima del nivel de continuo, en cuyo caso se

utiliza la expresión:

$$\Delta T_R(p, v) = \frac{c^2}{2k\nu^2} [I_\nu(p, v) - I_\nu^{bg}(p, v)] \quad (4.49)$$

donde I_ν^{bg} es la intensidad específica de la radiación de fondo y ΔT_R es el exceso sobre la radiación de fondo de la temperatura equivalente de Rayleigh-Jeans.

Nos ocupamos ahora de los principales parámetros que definen cuál es la respuesta de un radiotelescopio dado frente a la radiación emitida por una fuente astronómica (para más detalles ver Kramer 1997). El patrón de potencia de una antena $P(\theta)$ da cuenta de la eficiencia de recogida de fotones en la dirección dada por θ , el ángulo entre la dirección de llegada de los fotones y la dirección hacia donde apunta el telescopio. Por ejemplo, si existe una fuente uniforme que cubre todo el cielo y $P(\theta_1) = 2 P(\theta_2)$ entonces el telescopio recibe el doble de potencia en la dirección de θ_1 que en la dirección de θ_2 . Normalmente las antenas poseen un patrón de potencias compuesto de un haz principal (MB; *Main Beam*), cuyo tamaño suele estar próximo al límite de difracción⁴, y de varios lóbulos secundarios de mayor tamaño. La eficiencia frontal F_{eff} (*forward efficiency*) y la eficiencia del haz principal B_{eff} (*beam efficiency*) de un radiotelescopio se definen como:

$$F_{\text{eff}} = \frac{\int_{2\pi} P(\theta) d\Omega}{\int_{4\pi} P(\theta) d\Omega} \leq 1 \quad B_{\text{eff}} = \frac{\int_{\text{MB}} P(\theta) d\Omega}{\int_{4\pi} P(\theta) d\Omega} \leq 1 \quad (4.50)$$

esto es, F_{eff} es la fracción de potencia recibida por el telescopio desde la semiesfera frontal y B_{eff} es la fracción de potencia recibida por el haz principal del telescopio, ambas con respecto a la potencia total recibida por el telescopio. Normalmente el patrón de potencia $P(\theta)$ se expresa normalizado de tal manera que:

$$\int_{4\pi} P(\theta) d\Omega = 1 \quad \int_{2\pi} P(\theta) d\Omega = F_{\text{eff}} \quad \int_{\text{MB}} P(\theta) d\Omega = B_{\text{eff}} \quad (4.51)$$

El patrón de potencia correspondiente al haz principal $P_{\text{MB}}(\theta)$ viene generalmente dado por una expresión gaussiana del tipo:

$$P_{\text{MB}}(\theta) = \frac{B_{\text{eff}}}{\pi \sigma_{\text{MB}}^2} \exp \left\{ - \left(\frac{\theta}{\sigma_{\text{MB}}} \right)^2 \right\} \quad (4.52)$$

donde σ_{MB} es la anchura del haz principal, de tal modo que $\sigma_{\text{MB}} = \frac{\text{HPBW}}{2\sqrt{\ln 2}}$ donde HPBW (*half power beam width*) es la anchura total del haz principal del telescopio a mitad del máximo de potencia, y donde $P_{\text{MB}}(\theta)$ está normalizado según la última expresión en (4.51).

La potencia recibida por un telescopio al apuntar hacia una fuente astronómica dada, expresada en términos de temperatura de antena T_A^* , viene dada por:

$$T_A^* = \frac{1}{F_{\text{eff}}} \int_s P(\theta) T_R(\theta_s, \varphi_s) d\Omega \quad (4.53)$$

donde T_A^* es la temperatura de antena corregida de la atenuación de la atmósfera, la eficiencia frontal, y de pérdidas óhmicas y de *spillover* de la antena, y donde la integral se extiende al ángulo sólido total subtendido por la fuente astronómica, cuya emisión depende de las coordenadas angulares θ_s y φ_s . Por su parte, la potencia recibida por un telescopio expresada en términos de temperatura del haz principal T_{MB} viene dada por la expresión:

$$T_{\text{MB}} = \frac{1}{B_{\text{eff}}} \int_s P(\theta) T_R(\theta_s, \varphi_s) d\Omega \quad (4.54)$$

⁴El límite de difracción de un telescopio viene dado por la fórmula: $\theta = 1.22 \frac{\lambda}{D}$, donde θ es la resolución angular expresada en radianes, λ es la longitud de onda, y D es el diámetro del telescopio, estas dos últimas magnitudes expresadas en las mismas unidades.

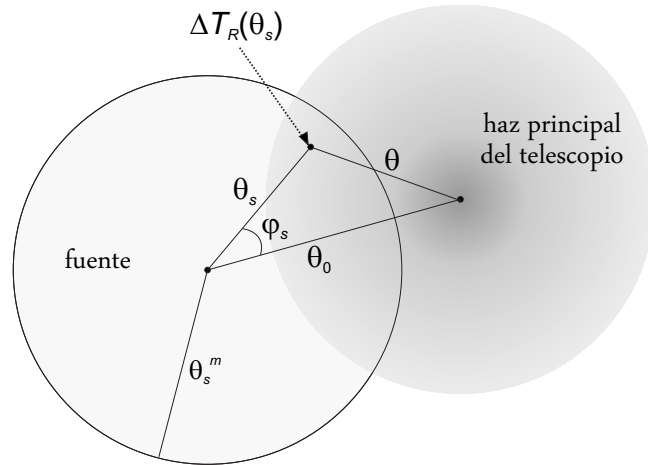


FIGURA 4.5: Esquema de una fuente astronómica observada con el haz principal de un telescopio

Es posible apreciar el significado en términos astronómicos de la temperatura de antena T_A^* y de la temperatura del haz principal T_{MB} planteando el caso de una fuente astronómica con una temperatura de radiación T_R uniforme que cubra completamente la semiesfera frontal del telescopio. En este caso, de acuerdo a la Ec. (4.53) y a la segunda expresión en (4.51) llegamos a que $T_A^* = T_R$, i.e. la temperatura de antena T_A^* es igual a la temperatura de radiación T_R de una fuente que cubriera completamente la semiesfera frontal. Asimismo, en el caso de una fuente con una temperatura de radiación T_R uniforme que cubra únicamente el haz principal del telescopio, a partir de la Ec. (4.54) y de la tercera expresión en (4.51) llegamos a $T_{MB} = T_R$, i.e. la temperatura del haz principal T_{MB} es igual a la temperatura de radiación de una fuente que cubriera únicamente el haz principal del telescopio. En la práctica se cumple que $T_A^* < T_{MB} \leq T_R$ y la relación entre T_{MB} y T_A^* viene dada por:

$$T_{MB} = \frac{F_{\text{eff}}}{B_{\text{eff}}} T_A^* \quad (4.55)$$

mientras que la relación entre T_R y T_{MB} viene dada por $T_R = W_d T_{MB}$, donde W_d es un factor que da cuenta de la dilución angular y que para una fuente uniforme con forma de círculo puede evaluarse mediante la expresión (ver Kramer 1997):

$$W_d = 1 - \exp \left\{ - \ln 2 \left(\frac{d_s}{\text{HPBW}} \right)^2 \right\} \quad (4.56)$$

donde d_s es el diámetro de la fuente y HPBW es la anchura total a media potencia del haz principal del telescopio.

Estamos ahora en disposición de evaluar la temperatura de antena $T_A^*(v)$ en función de la velocidad equivalente v para una línea molecular a partir del exceso sobre la radiación de fondo de la temperatura equivalente de Rayleigh-Jeans $\Delta T_R(p, v)$ calculado para una envoltura circunestelar con simetría esférica, donde el parámetro de impacto p (con unidades cgs de cm) ha de expresarse como distancia angular θ_s (con unidades de radianes o segundos de arco) a través de la distancia a la fuente astronómica. En este caso, si la fuente astronómica se extiende hasta un radio angular θ_s^m y está centrada en una posición separada un ángulo θ_0 de la dirección de apuntado del telescopio (ver Fig. 4.5), a partir de la Ec. (4.53) llegamos a la siguiente expresión:

$$T_A^*(v) = \frac{B_{\text{eff}}}{F_{\text{eff}}} \frac{1}{\pi \sigma_{\text{MB}}} \int_0^{\theta_s^m} \sin \theta_s \exp \left\{ - \left(\frac{\theta_s^2 + \theta_0^2}{\sigma_{\text{MB}}^2} \right)^2 \right\} \Delta T_R(\theta_s, v) \left[\int_0^{2\pi} \exp \left\{ \frac{2\theta_s \theta_0 \cos \varphi_s}{\sigma_{\text{MB}}^2} \right\} d\varphi_s \right] d\theta_s \quad (4.57)$$

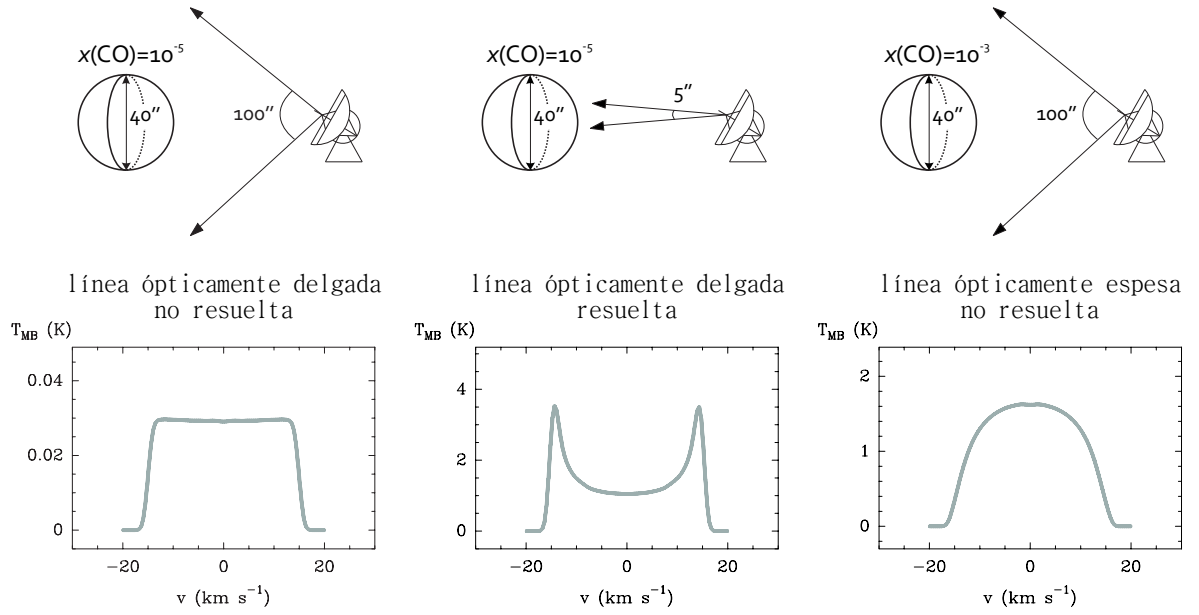


FIGURA 4.6: Perfiles de línea típicos en envolturas circunestelares en expansión. Se muestra el perfil de línea de la transición $J=1-0$ de CO en una envoltura con una tasa de pérdida de masa de $10^{-5} M_{\odot}/\text{año}$, una temperatura cinética constante de 30 K, una anchura local de línea de 1 km s^{-1} . La abundancia de CO respecto a H_2 es 10^{-3} o 10^{-5} dependiendo del caso. La envoltura se extiende hasta un radio de $3 \times 10^{16} \text{ cm}$ y está situada a 100 pc, i.e tiene un diámetro angular de $\sim 40''$.

que permite comparar directamente los resultados de un modelo de transporte de radiación con las observaciones llevadas a cabo con un radiotelescopio. La temperatura de antena T_A^* puede expresarse en términos de la temperatura del haz principal del telescopio T_{MB} a través de la Ec. (4.55) en cuyo caso no es necesario conocer la eficiencia frontal F_{eff} ni la eficiencia del haz principal B_{eff} del telescopio.

§ Perfil de línea emergente

La Ec. (4.57) permite por tanto calcular el perfil de línea emergente una vez que la temperatura de radiación emergente $\Delta T_R(p, v)$ ha sido evaluada mediante cálculos de transporte de radiación. En el caso de envolturas circunestelares en expansión existen ciertos perfiles de línea característicos dependiendo de cuál sea el tamaño de la distribución de la emisión con respecto al tamaño del haz principal del telescopio y de si la línea en cuestión es ópticamente delgada u ópticamente espesa (ver e.g. Kuiper et al. 1976; Olofsson et al. 1982; y apéndice en Olofsson et al. 1993). Para ilustrar esto vamos a considerar la emisión de la línea de rotación $J=1-0$ de CO en una envoltura circunestelar que se expande con una velocidad de 15 km s^{-1} , con una tasa de pérdida de masa de $10^{-5} M_{\odot}/\text{año}$, y que por simplicidad posee una temperatura cinética constante de 30 K y una anchura local de línea de 1 km s^{-1} . La envoltura se extiende hasta un radio de $3 \times 10^{16} \text{ cm}$ y está situada a 100 pc, i.e tiene un diámetro angular de $\sim 40''$. Comenzaremos suponiendo una abundancia de CO relativa a H_2 de 10^{-5} lo que en el caso de nuestra envoltura da lugar a emisión ópticamente delgada. En este caso la intensidad emergente es emitida desde toda la envoltura, y por lo tanto el exceso de temperatura de radiación ΔT_R emitido en un rango de velocidades equivalente $v \pm \Delta v$ es proporcional al número de moléculas para las cuales la componente de la velocidad de expansión en la dirección de la línea de mirada es igual a $v \pm \Delta v$, y que por tanto están contenidas en un volumen definido por dos superficies

cónicas (con componentes de la velocidad de expansión igual a $v + \Delta v$ y a $v - \Delta v$) cuyo eje es la línea de mirada. En caso de que el tamaño del haz principal del telescopio sea superior al tamaño angular de la envoltura (en cuyo caso se dice que la emisión no está angularmente resuelta) el perfil de línea tiene una forma con un máximo plano (ver la parte izquierda de la Fig. 4.6), ya que por razones geométricas la cantidad de moléculas contenidas en un volumen que abarca velocidades $v \pm \Delta v$ es independiente de v . Si el tamaño del haz principal del telescopio es inferior al de la envoltura (i.e. la emisión está angularmente resuelta) el perfil de línea posee una forma de doble pico a velocidades cercanas a $-v_{\text{exp}}$ y v_{exp} , donde v_{exp} es la velocidad terminal de expansión (ver la parte central de la Fig. 4.6), ya que la emisión proviene de las regiones próximas a la línea de mirada en donde las moléculas poseen una componente de velocidad en el eje de la línea de visión próxima a la velocidad de expansión, i.e. $v \lesssim v_{\text{exp}}$. Si adoptamos una abundancia de CO de 10^{-3} respecto a H_2 entonces la línea $J=1-0$ pasa a ser ópticamente espesa en cuyo caso la radiación emergente proviene principalmente de la superficie de la envoltura, lo que da lugar a un perfil de línea con forma parabólica ya que $\Delta T_R(v) \propto 1 - (v/v_{\text{exp}})^2$. El carácter parabólico es especialmente acusado en caso de que el haz principal del telescopio sea superior al tamaño angular de la fuente (i.e. emisión angularmente no resuelta; ver la parte derecha de la Fig. 4.6) y va tendiendo a una forma con máximo plano a medida que la emisión comienza a estar angularmente resuelta.

PARTE III.

QUÍMICA EN LA ENVOLTURA CIRCUNESTELAR IRC +10216

Capítulo 5

La Envoltura Molecular de IRC +10216: Observaciones y Modelos

La envoltura circunestelar en torno a la estrella AGB rica en carbono IRC +10216 es una de las regiones astronómicas más ricas e interesantes desde un punto de vista químico. Con más de 70 moléculas detectadas hasta la fecha, esta envoltura circunestelar constituye un excelente laboratorio químico en el que es posible estudiar de forma detallada la formación de moléculas exóticas como halogenuros metálicos (NaCl, KCl, AlCl, AlF), moléculas con fósforo (HCP, CP, PH₃), cadenas carbonadas insaturadas (HC_{2n+1}N, C_{2n+1}N, C_{2n}H), así como los aniones derivados de estas últimas (C_{2n+1}N⁻, C_{2n}H⁻). En este capítulo presentaremos las observaciones astronómicas de la envoltura circunestelar de IRC +10216 llevadas a cabo con el radiotelescopio IRAM 30-m. Estas observaciones consisten en barridos espectrales a longitudes de onda de 3, 2, y 1.3 mm, los cuales muestran una gran cantidad de líneas en emisión correspondientes a transiciones de rotación de diversas especies moleculares. El análisis e interpretación de las observaciones permite obtener una visión global de la química que tiene lugar en esta envoltura circunestelar. En este capítulo presentaremos además resultados preliminares a este respecto, en concreto, modelos de transporte de radiación que permiten determinar la abundancia, distribución aproximada, y condiciones de excitación de las moléculas observadas, junto con modelos químicos, tanto de equilibrio como de cinética, mediante los cuales es posible predecir las abundancias y comparar con los valores obtenidos a partir de las observaciones, lo que aporta luz sobre cuáles son los procesos de formación de las distintas moléculas.

5.1 Observaciones astronómicas de IRC +10216

Las observaciones astronómicas que constituyen la base del estudio de la envoltura molecular de IRC +10216 descrito en este capítulo fueron realizadas con el radiotelescopio de 30 metros de diámetro de IRAM (Baars et al. 1987)¹, situado en Pico Veleta, Granada (España). Estas observaciones consisten en barridos espectrales en las ventanas atmosféricas centradas a longitudes de onda de 3, 2, y 1.3 mm (ver Fig. 5.1). El grueso del barrido espectral en la banda de λ 2 mm está descrito en Cernicharo et al. (2000a), aunque posteriormente al año 2000 se han llevado a cabo nuevas observaciones que han permitido aumentar la sensibilidad en ciertas regiones del espectro y extender el rango espectral cubierto originalmente (129.0-172.5 GHz) hasta una frecuencia de 180.0 GHz. Las observaciones en la banda de λ 1.3 mm corresponden a diversas campañas de observación llevadas a cabo entre 1999 y 2008, tras las cuales se han cubierto una serie de rangos espectrales no consecutivos entre 197.0 y 281.0 GHz. Los datos no se encuentran publicados de forma global aunque sí de forma parcial en diversos artículos (e.g. Fonfría et al. 2006; Agúndez et al. 2007; Agúndez et al. 2008b). Las observaciones correspondientes al barrido espectral en la banda de λ 3 mm (80.05-115.75 GHz) han sido realizadas, en su mayor parte, entre 1994 y 2008. Los datos relativos a este barrido espectral así como el análisis de los mismos se encuentran actualmente en preparación para ser publicados (Cernicharo et al. en preparación; Agúndez et al. en preparación). En la Sec. 5.1.2

¹El Instituto de RadioAstronomía Milimétrica (IRAM) es una institución financiada por el Institut National des Sciences de l'Univers/Centre National de la Recherche Scientifique (Francia), el Max Planck Gesellschaft (Alemania), y el Instituto Geográfico Nacional (España).

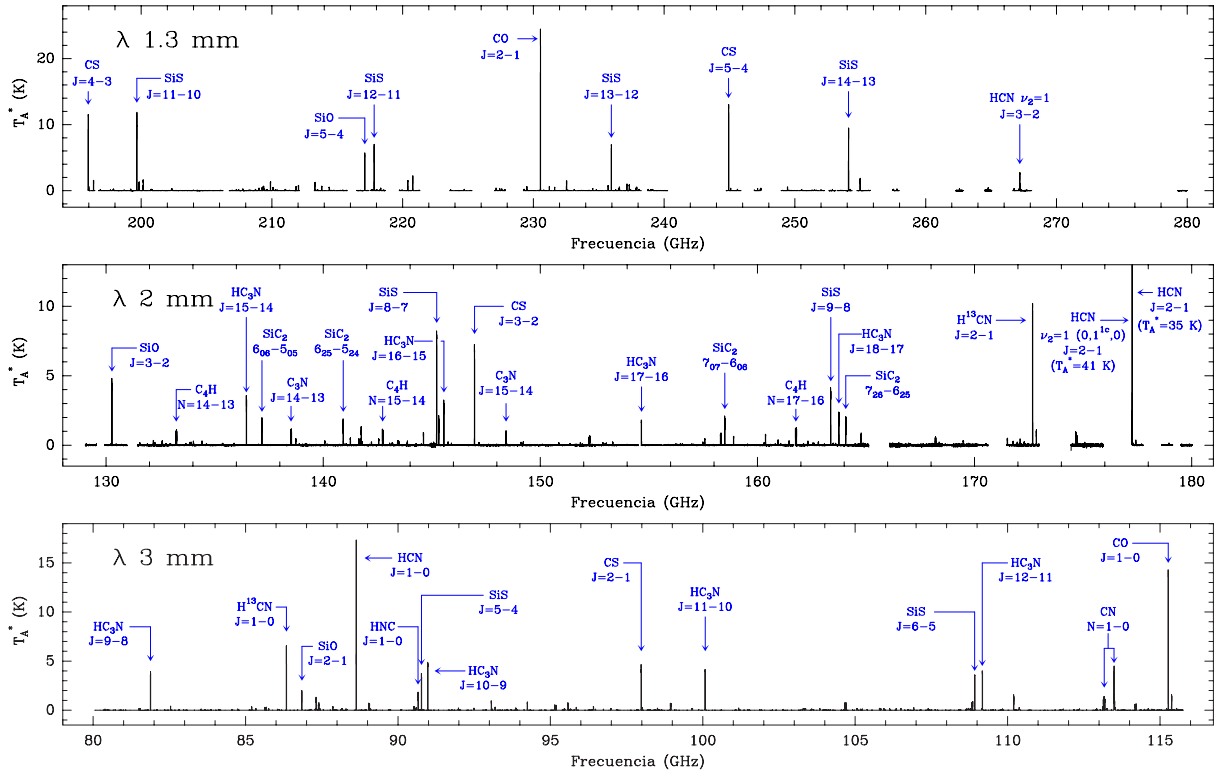


FIGURA 5.1: Barridos espectrales de la envoltura circunestelar de IRC +10216 en las ventanas atmosféricas de λ 3, 2, y 1.3 mm realizados con el telescopio IRAM 30-m. Los espectros están representados con la intensidad, expresada como temperatura de antena T_A^* , en función de la frecuencia. El barrido espectral a λ 2 mm está principalmente tomado de Cernicharo et al. (2000a), a λ 3 mm de Cernicharo et al. (en preparación), mientras que los datos obtenidos en regiones espectrales no consecutivas dentro de la banda de λ 1.3 mm corresponden a diversas campañas de observación y no se encuentran publicados de forma conjunta.

describimos brevemente las características y resultados más notables de este barrido espectral.

Como se aprecia en la Fig. 5.1, el espectro de IRC +10216 a longitudes de onda milimétricas está dominado por líneas en emisión correspondientes a transiciones de rotación de moléculas como CO, HCN, $H^{13}CN$, CS, SiS, SiO, HC_3N , SiC_2 , CN, HNC, C_4H , y C_3N . Estas moléculas figuran entre las especies más abundantes en la envoltura circunestelar, y por otra parte se trata de moléculas relativamente ligeras de modo que los niveles involucrados en las transiciones de rotación milimétricas tienen energías que equivalen a unas cuantas decenas de grados Kelvin, i.e. del mismo orden que la temperatura cinética del gas en las regiones externas de la envoltura (20-50 K) en donde se origina la mayor parte de la emisión molecular observada. Existen no obstante excepciones dado que algunas líneas intensas involucran a niveles con energías muy elevadas, como por ejemplo es el caso de las líneas de rotación pura de HCN en el estado vibracional excitado $\nu_2=1$ (i.e. en el primer estado excitado del modo de flexión). De hecho, la transición $HCN \nu_2=1 J=2-1$ a 177.2 GHz es la línea más intensa observada en todo el rango milimétrico, lo que se debe a una amplificación por efecto máser (Lucas & Cernicharo 1989).

5.1.1 Detalles sobre las observaciones con el telescopio IRAM 30-m

El telescopio de 30 metros de diámetro de IRAM dispone de cuatro pares de receptores heterodinos de tipo SIS (*Superconductor-Insulator-Superconductor*), los receptores de cada par con polarizaciones ortogonales, que operan a lo largo de las bandas de λ 3, 2, y 1.3

mm (A100/B100: 80-115.5 GHz; C150/D150: 130-183 GHz; A230/B230: 197-266 GHz; y C270/D270: 241-281 GHz). Durante la mayor parte de las observaciones los receptores fueron optimizados para trabajar en banda lateral única (SSB; *Single Side Band*) con la banda lateral inferior (LSB; *Lower Side Band*) como banda señal y la banda lateral superior (USB; *Upper Side Band*) como banda imagen. La atenuación² de la banda imagen es mayor de 20 dB a λ 3 mm, de 8-25 dB a λ 2 mm, y de 9-17 dB a λ 1.3 mm, valores éstos tomados de la página web de IRAM³. La atenuación de la banda imagen, no obstante, se midió frecuentemente sintonizando los receptores a frecuencias en que la banda imagen contiene líneas intensas. En la banda de λ 3 mm se encontraron valores de rechazo de la banda imagen del orden de 30 dB, de modo que a λ 3 mm la contaminación de la banda imagen se reduce a las líneas más intensas, e.g. HCN $J=1-0$ y CO $J=1-0$, fáciles de identificar y por tanto de eliminar. En la ventana de λ 2 mm el rechazo de la banda imagen depende notablemente de la frecuencia, con valores en torno a 20 dB a frecuencias menores de 150 GHz y de 3-6 dB a frecuencias mayores de 160 GHz, mientras que a λ 1.3 mm el rechazo alcanzado toma valores en torno a 10-15 dB, de modo que tanto a λ 2 mm como a λ 1.3 mm puede existir una contaminación apreciable de la banda imagen. Así, en las bandas de λ 2 y 1.3 mm la identificación de las líneas pertenecientes a la banda imagen se realizó mediante la modificación de la frecuencia del oscilador local, lo que desplaza en frecuencia las bandas señal e imagen y permite identificar qué líneas provienen de cada banda (ver más detalles en Cernicharo et al. 2000a).

Para la mayor parte de los espectros a λ 3 y 2 mm se utilizó como espectrómetro un banco de filtros de 1024 canales, dividido en dos partes de 512 canales, con un ancho de banda total de 512 MHz y una resolución espectral de 1 MHz. En la banda de λ 1.3 mm la mayor parte de las observaciones se llevaron a cabo utilizando un autocorrelador con un ancho de banda de 512 MHz y una resolución espectral de 1.25 MHz. Así, la resolución espectral expresada en velocidad radial equivalente varía a lo largo de todo el rango espectral observado entre 1.3 y 3.7 km s⁻¹. Dado que la mayor parte de líneas en IRC +10216 tienen una anchura total de ~ 29 km s⁻¹, la resolución espectral adoptada implica que cada línea es muestreada con un número de canales entre 8 y 22, lo que es suficiente para resolver el perfil de la mayor parte de líneas, siempre que la relación señal/ruido sea suficientemente elevada.

El tamaño del haz principal del telescopio IRAM 30-m es inversamente proporcional a la frecuencia, como corresponde al límite de difracción, de acuerdo a la fórmula:

$$\text{HPBW}(\prime\prime) = \frac{2460}{\nu(\text{GHz})} \quad (5.1)$$

donde HPBW es la anchura del haz principal a media potencia y ν es la frecuencia. Así, el tamaño del haz principal varía entre 30'' (a 80 GHz) y 9'' (a 280 GHz). Las observaciones de IRC +10216 se realizaron utilizando el modo de conmutación del espejo secundario (*wobbler-switching*), en el que éste apunta de forma alterna, con una fase de 0.5 Hz, hacia la fuente de observación y hacia una posición situada fuera de la fuente (*offset*) una distancia angular de 2-4' en la dirección de azimut, lo que permite sustraer la emisión debida al cielo. Dado que en la envoltura circunestelar de IRC +10216 la mayor parte de moléculas están distribuidas dentro de una esfera centrada en la estrella AGB con un radio angular menor de ~ 20 -30'' (excepto para el monóxido de carbono que se extiende hasta distancias de 3-4'), la posición de *offset* situada

²La atenuación puede expresarse en unidades de decibelio (dB) de acuerdo a la fórmula $I/I_0 = 10^{-\text{dB}/10}$, donde I_0 y I son la intensidad inicial y tras la atenuación, respectivamente. Esto es, por ejemplo una atenuación de 20 dB implica que la intensidad inicial de la señal se ha reducido en un factor 100.

³<http://www.iram.fr/>

a 2-4' de la posición central está libre de emisión, por lo que el *wobbler-switching* resulta un método de observación adecuado. El apuntado del telescopio se comprobó de forma periódica, cada 2-3 h, mediante un barrido en azimut y elevación de planetas cercanos o del cuásar OJ 287, todas ellas fuentes de continuo intensas a longitudes de onda milimétricas. En condiciones meteorológicas normales, el error de apuntado del telescopio es generalmente $< 2\text{-}3''$. La posición del foco del telescopio, i.e. la posición del espejo secundario en el eje del telescopio, se comprobó igualmente de forma periódica, cada 2-3 h, mediante la observación de las mismas fuentes de continuo utilizadas para el apuntado.

La calibración de la escala de intensidades en el telescopio IRAM 30-m se realiza mediante un sistema en que se utiliza el cielo, una carga caliente, y una carga fría como fuentes de calibración, lo que permite calibrar la escala de intensidades en términos de la temperatura de antena T_A^* , i.e. la temperatura de una fuente uniforme que cubriera completamente los 2π estereorradianes de la semiesfera frontal del telescopio, corregida de la absorción de la atmósfera terrestre y de las pérdidas de la antena (ver Kutner & Ulich 1981; Cernicharo 1985; Kramer 1997). El error asociado a la calibración depende fuertemente de la frecuencia y de las condiciones meteorológicas durante la observación. En términos generales se estima que el error en la calibración es de un 10 %, aunque para frecuencias elevadas dentro de las bandas de λ 2 mm y de 1.3 mm el error de la calibración puede alcanzar hasta un 25-30 %.

Dado que las observaciones de IRC +10216 en las bandas de λ 3, 2, 1.3 mm se han llevado a cabo a lo largo de varios años y que IRC +10216 es una estrella variable de tipo Mira con un período de 1.77 años (el flujo a λ 2 μm varía en un factor 6 y a λ 10 μm en un factor 2; Le Bertre 1992), existe la posibilidad de que la intensidad de las líneas moleculares en el rango milimétrico muestren una variabilidad temporal. No obstante, la observación de diversas líneas intensas a lo largo de más diez años indica que la intensidad varía en no más del 20 % (excepto para líneas como de tipo máser como HCN $\nu_2=1$ $J=2-1$; Lucas & Cernicharo 1989), i.e. de forma comparable a la incertidumbre asociada a la calibración (ver Cernicharo et al. 2000a).

La sensibilidad alcanzada depende de la temperatura de sistema T_{sys} , del tiempo de integración t_{int} , y de la resolución espectral $\Delta\nu$. En el caso del telescopio IRAM 30-m y para el modo de observación de *wobbler-switching*, el nivel de ruido rms, $\Delta T_{A,\text{rms}}^*$, alcanzado viene dado por la expresión:

$$\Delta T_{A,\text{rms}}^* = \frac{2 T_{\text{sys}}}{\sqrt{\Delta\nu t_{\text{int}}}} \quad (5.2)$$

donde el factor 2 da cuenta de que la mitad del tiempo de integración se consume observando la posición de *offset*. La temperatura de sistema T_{sys} es una medida del ruido procedente de la atmósfera y del receptor, y depende en gran medida de la frecuencia de observación y de las condiciones meteorológicas. Típicamente, $T_{\text{sys}} = 100\text{-}150$ K a λ 3 mm, mientras que en las bandas de λ 2 mm y 1.3 mm T_{sys} toma valores comprendidos entre 200 y 1000 K.

A partir de la temperatura de antena T_A^* es posible determinar la temperatura del haz principal T_{MB} , i.e. la temperatura de radiación de una fuente uniforme que únicamente cubriera el haz principal del telescopio, mediante la expresión:

$$T_{\text{MB}} = \frac{F_{\text{eff}}}{B_{\text{eff}}} T_A^* \quad (5.3)$$

donde F_{eff} es la eficiencia frontal del telescopio y B_{eff} es la eficiencia del haz principal. La eficiencia frontal del telescopio F_{eff} depende del receptor utilizado y es igual a 0.95 para los receptores de λ 3 mm A100/B100, 0.93 para los receptores de λ 2 mm C150/D150, mientras que a λ 1.3 mm es igual a 0.91 para los receptores A230/B230, e igual a 0.88 para los receptores

C270/D270. Por su parte, la eficiencia del haz principal B_{eff} depende de la frecuencia según la ecuación de Ruze, que toma la siguiente forma en el caso del telescopio IRAM 30-m:

$$B_{\text{eff}} = 0.828 \exp \left\{ - \left(\frac{\nu(\text{GHz})}{341.0} \right)^2 \right\} \quad (5.4)$$

i.e., la eficiencia del haz principal B_{eff} varía entre 0.78 (a 80 GHz) y 0.42 (a 280 GHz).

La reducción de los datos se ha llevado a cabo con el programa CLASS, incluido en el paquete de software GILDAS⁴. Durante las observaciones, la recogida de datos se realiza de forma relativamente frecuente, cada unos pocos minutos, de modo que como resultado se obtienen espectros individuales, denominados *scans*⁵, que poseen tiempos de integración típicos de 2-5 minutos. Así, como primer paso de la reducción de los datos los *scans* individuales con algún tipo de anomalía (debida a algún tipo de problema técnico o a malas condiciones meteorológicas) fueron directamente eliminados. La existencia de líneas relativamente intensas en la mayor parte de rangos del espectro milimétrico de IRC +10216 facilita enormemente la labor de reconocimiento de los *scans* con anomalías. Una vez seleccionados los *scans* sin anomalías, éstos fueron revisados en busca de canales anómalos (con una intensidad anormalmente elevada o baja) los cuales fueron eliminados. La presencia de canales anómalos puede ser más o menos frecuente dependiendo del espectrómetro utilizado. Posteriormente, los *scans* seleccionados que muestran un solapamiento en frecuencia total o parcial fueron sumados entre sí, cada uno de ellos debidamente pesado según su nivel de ruido $\Delta T_{A,\text{rms}}^*$, el cual viene dado por la temperatura de sistema, la resolución espectral, y por el tiempo de integración de cada *scan* de acuerdo a la Ec. 5.2. Los espectros así obtenidos muestran líneas de base razonablemente planas, principalmente debido a que las observaciones se llevaron a cabo en el modo de *wobbler-switching*. No obstante, para obtener una buena determinación del nivel cero de emisión molecular, en todos los espectros se sustrajo una línea de base consistente en un polinomio de grado 0-2 que se obtuvo mediante el ajuste a las regiones del espectro libres de emisión molecular. Finalmente, los parámetros de las distintas líneas observadas se obtuvieron mediante el ajuste a funciones de perfil de línea típicas de envolturas circunestelares en expansión, i.e. perfil de doble pico, parabólico, o con máximo plano, funciones todas ellas implementadas en el método SHELL del programa CLASS.

5.1.2 Barrido espectral a λ 3 mm de IRC +10216

El barrido espectral en la banda de λ 3 mm de IRC +10216 que presentamos a continuación ha sido realizado con el telescopio IRAM 30-m a través de diversas campañas de observación, la mayor parte entre 2002 y 2008, y cubre de forma continua el rango espectral 80.05-115.75 GHz (Cernicharo et al. en preparación). Este rango ha sido parcialmente cubierto por un barrido espectral realizado previamente con el telescopio de 20 metros de diámetro de Onsala entre 72.2 y 91.1 GHz (Johansson et al. 1984, 1985). Aparte de cubrir rangos espectrales diferentes, la diferencia más notable entre estos dos barridos espectrales es la elevada sensibilidad de las observaciones llevadas a cabo con el telescopio IRAM 30-m en comparación con las realizadas con el telescopio de Onsala, principalmente debido a que el primero posee actualmente unas características notablemente superiores a las que poseía el segundo en los años 80, el cual no obstante representaba el estado del arte de la época. En primer lugar, el mayor diámetro de la antena supone un tamaño de haz principal más pequeño, i.e. las líneas son más intensas al

⁴<http://www.iram.fr/IRAMFR/GILDAS/>

⁵En este contexto, un *scan* es simplemente un espectro obtenido tras apuntar con el radiotelescopio a un punto del cielo durante un tiempo de integración dado. Nótese que la denominación *scan* puede conducir a error ya que en realidad no se está escaneando ninguna región del cielo.

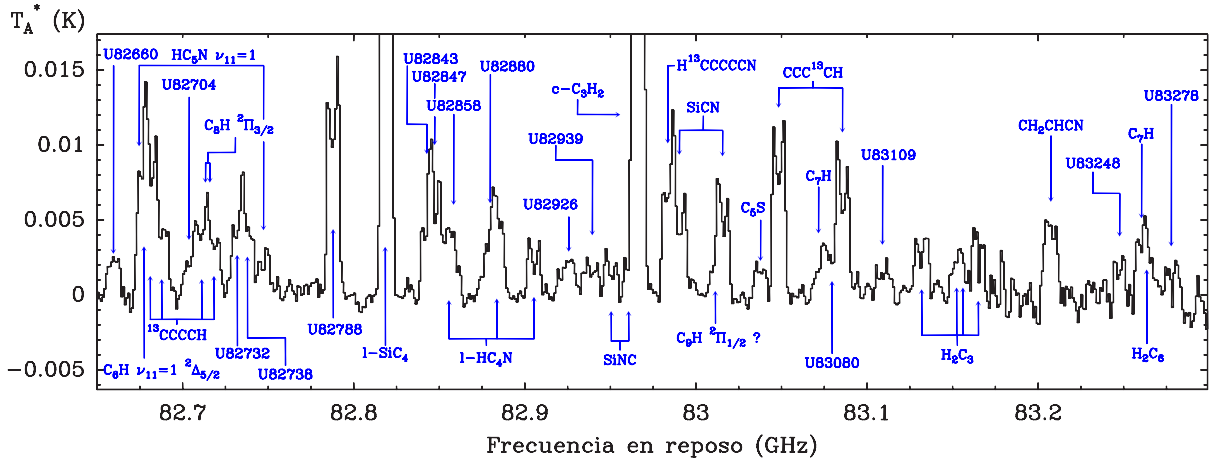


FIGURA 5.2: Espectro entre 82.65 y 83.3 GHz correspondiente al barrido espectral de IRC +10216 a λ 3 mm realizado con el radiotelescopio IRAM 30-m (Cernicharo et al. en preparación). La intensidad está expresada en temperatura de antena mientras que en el eje de abscisas se representa la frecuencia en reposo, i.e. la frecuencia observada corregida de la velocidad sistémica de IRC +10216 (-26.5 km s^{-1}). El nivel de ruido rms expresado en temperatura de antena, $\Delta T_{A,\text{rms}}^*$, es igual a 0.0007 K en este rango del espectro. Las líneas designadas mediante la etiqueta "U" son líneas sin identificar con una frecuencia en reposo (en MHz) igual al número que sigue inmediatamente a la letra U. Hacemos notar que existe una línea a 83011 MHz, parcialmente solapada con otra línea de SiCN, que está tentativamente asignada a la transición $J=100.5-99.5$ del estado $^2\Pi_{1/2}$ del radical C_9H , especie aún no detectada de forma inequívoca en el espacio.

existir un efecto de dilución angular menos acusado. En segundo lugar, el telescopio de IRAM posee una mayor eficiencia, e.g. a 80 MHz $B_{\text{eff}} = 0.78$ en comparación con $B_{\text{eff}} = 0.58$ para el telescopio de Onsala. En tercer lugar, los receptores utilizados poseen un menor nivel de ruido en el telescopio de IRAM y por tanto la temperatura de sistema es menor, $T_{\text{sys}} = 100-150 \text{ K}$ en comparación con $T_{\text{sys}} = 300-500$ en el caso del telescopio de Onsala. Por último, en el barrido espectral realizado con el telescopio de IRAM ciertos rangos espectrales han sido observados durante largos tiempos de integración, desde 2 h hasta 30 h, lo que ha permitido alcanzar un nivel de ruido rms, expresado en temperatura de antena, de entre 3 mK hasta $< 1 \text{ mK}$, para una resolución espectral de 1 MHz. A modo de ejemplo, en la Fig. 5.2 se muestra una de las regiones del barrido espectral a λ 3 mm, en torno a una frecuencia de 83 GHz, en las que se ha alcanzado una mayor sensibilidad ($\Delta T_{A,\text{rms}}^* = 0.7 \text{ mK}$).

Dentro del rango espectral observado se han detectado un total de 1339 líneas, lo que supone una densidad espectral ciertamente elevada: 37.5 líneas por cada GHz, o bien una línea cada 27 MHz. No obstante, en la mayor parte de los casos se trata de líneas poco intensas, con $T_A^* < 10-20 \text{ mK}$. De este total de líneas, 886 se han asignado a transiciones de rotación de 60 moléculas distintas, algunas de ellas en forma de distintas especies isotópicas y/o en diversos estados de vibración. De esta forma, 453 líneas permanecen sin ser identificadas aunque la mayor parte de ellas son muy poco intensas, tan sólo 31 líneas no identificadas poseen una intensidad mayor de 10 mK (en T_A^*).

Las líneas más intensas corresponden a moléculas diatómicas o triatómicas abundantes como CO, ^{13}CO , SiO, CS, SiS, HCN, H^{13}CN , HNC, CN, C_2H ($T_A^* = 1-17 \text{ K}$). Aparte de estas especies, HC_3N , C_3N , C_4H , y SiC_2 también muestran líneas especialmente intensas ($T_A^* = 0.3-5 \text{ K}$). Por debajo de $T_A^* = 0.5 \text{ K}$ el espectro contiene una gran cantidad de líneas pertenecientes a hidrocarburos como C_3H , C_5H , C_6H , $c\text{-C}_3\text{H}_2$, H_2C_3 , H_2C_4 ; moléculas con nitrógeno como cianopoliinos HC_5N , HC_7N , radicales C_5N , HC_2N , HC_4N , CH_2CN , y moléculas parcialmente saturadas como CH_3CN y $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$; moléculas con silicio como SiC, $c\text{-SiC}_3$, SiC_4 ; moléculas

con azufre como C_2S , C_3S , C_5S ; moléculas con metales como $NaCl$, KCl , $AlCl$, AlF , $NaCN$, $MgNC$, $MgCN$, y $AlNC$; algunas moléculas con fósforo como PN , CP , y C_2P ; y únicamente dos moléculas con oxígeno, aparte de CO y SiO , C_3O y el catión HCO^+ . Gran parte de las líneas corresponden a especies isotópicas minoritarias, en algunos casos doblemente sustituidas como $^{13}C^{34}S$, $^{13}C^{33}S$, $^{29}Si^{34}S$, $^{30}Si^{34}S$, o las tres posibles especies isotópicas de HC_3N con dos ^{13}C . Asimismo, una importante parte de las líneas corresponden a transiciones de rotación dentro de estados de vibración excitados, en algunos casos con líneas notablemente intensas, como ocurre para C_4H en los estados de vibración $\nu_7=1$ y $\nu_7=2$ ($T_A^* \sim 0.1$ K).

Por razones de espacio no mostramos aquí la lista completa de líneas detectadas y parámetros derivados (e.g. frecuencia, anchura, área integrada) en el barrido espectral a λ 3 mm de IRC +10216, la cual, no obstante, podrá encontrarse en el artículo en que se describe este barrido espectral (Cernicharo et al. en preparación). En su lugar, en las tablas 5.1, 5.2, y 5.3 puede encontrarse una lista completa de las moléculas detectadas en la banda de λ 3 mm, así como el número total de líneas observadas de cada especie.

El elevado número de líneas observadas en el barrido espectral a λ 3 mm (junto con las líneas observadas en las bandas de 2 y 1.3 mm) permite llevar a cabo un análisis exhaustivo con objeto de derivar la abundancia, distribución aproximada, y condiciones de excitación de las distintas moléculas presentes en la envoltura circunestelar de IRC +10216. Como primer paso en este análisis hemos realizado diagramas de temperatura de rotación para todas las moléculas detectadas en el barrido espectral a λ 3 mm, lo que permite obtener una estimación de la temperatura de rotación y columna de densidad de las distintas especies (ver más adelante en esta sección). Con objeto de afinar más en la determinación de las abundancias y temperaturas de excitación, se han realizado además modelos de transporte de radiación para algunas moléculas. Estos modelos se presentan en las Secs. 5.3 y 5.4, en donde además se comparan los resultados obtenidos con las predicciones de los modelos químicos.

Para el análisis de la envoltura molecular de IRC +10216 llevado a cabo hemos diferenciado entre moléculas formadas en la envoltura interna (i.e. que se distribuyen de forma concentrada en torno a la estrella AGB central) y moléculas formadas en la envoltura externa (i.e. cuya distribución consiste en una corteza esférica situada a $10\text{-}20''$ de la estrella central). La clasificación de las distintas especies en uno u otro grupo se ha realizado en su mayor parte en base a observaciones interferométricas realizadas a longitudes de onda milimétricas y gracias a las cuales ha sido posible resolver la distribución espacial de la emisión molecular. No obstante, este tipo de información no se encuentra disponible para todas las moléculas analizadas, en cuyo caso se han utilizado argumentos relacionados con el perfil de las líneas observadas con el telescopio IRAM 30-m y/o argumentos de tipo químico. Así, entre las moléculas formadas en las regiones internas de la envoltura circunestelar se encuentran CO (Fong et al. 2003), HCN (Dayal & Bieging 1995), SiO (Schöier et al. 2006a), CS , SiS (Lucas et al. 1995), $NaCl$, y $NaCN$ (Guélin et al. 1996), todas ellas con una distribución concentrada en torno a la estrella central de acuerdo a las observaciones interferométricas realizadas. Para las moléculas KCl , $AlCl$, y AlF hemos igualmente asumido que se forman en la envoltura interna en base a los perfiles de línea observados (con forma de máximo plano lo que indica que la emisión se origina en una región con un tamaño menor que el haz principal del telescopio; ver Sec. 4.3) y en base a argumentos químicos (la abundancia en equilibrio químico en las regiones cercanas a la fotosfera para estas especies refractarias está razonablemente de acuerdo con la abundancias observada; ver Sec. 5.3). La mayor parte de moléculas, no obstante, presentan una distribución espacial que se limita a las regiones externas de la envoltura, situadas a $10\text{-}20''$ de la estrella central,

según indican las observaciones interferométricas de moléculas como C₂H (Lucas 1992), C₄H (Guélin et al. 1993), C₆H, C₆H⁻ (Guélin et al. en preparación), CN, HNC, HC₅N (Guélin et al. 1996), HC₃N, C₃N (Bieging & Tafalla 1993), SiC₂ (Lucas et al. 1995), HCO⁺ (Lucas & Guélin 1999), y MgNC (Guélin et al. 1993). En el caso de moléculas análogas a las anteriores sobre las que no existen datos interferométricos resulta razonable asumir que también se forman en la envoltura externa, bien a partir de argumentos puramente químicos (e.g. es de esperar que HC₇N se forme mediante procesos químicos análogos a los que sintetizan HC₃N y HC₅N, de forma que todas estas moléculas deberían mostrar una distribución espacial similar), o bien a partir de la forma del perfil de las líneas observadas (e.g. un perfil de línea con una acusada forma de doble pico indica que la emisión se extiende a regiones mayores que el tamaño del haz principal del telescopio). Existen, no obstante, casos en que ni los argumentos químicos ni los relacionados con el perfil de las líneas son suficientemente concluyentes como para decidir cuál es la distribución espacial más probable, en cuyo caso hemos supuesto que la molécula en cuestión se forma en la envoltura externa, e.g. H₂CS, C₂H₃CN (Agúndez et al. 2008c), C₂P (Halfen et al. 2008), PN (Agúndez et al. 2007; aunque Milam et al. 2008 aportan argumentos a favor de la formación de PN en la envoltura interna). Las moléculas que hemos considerado como formadas en la envoltura interna figuran en la Tabla 5.1 mientras que aquellas que hemos incluido en el grupo de especies formadas en la envoltura externa figuran en las Tablas 5.2 y 5.3.

La construcción de los diagramas de temperatura de rotación se ha realizado utilizando la siguiente fórmula estándar (Linke et al. 1979; Cummins et al. 1986; Turner 1991a; ver también Sec. 4.2):

$$\log \left(\frac{3kW_i}{8\pi^3\nu_i S_i \mu^2} \right) = \log \left(\frac{N_{\text{tot}}}{Z_{\text{rot}}} \right) - \frac{\log e}{kT_{\text{rot}}} E_{\text{up},i} \quad (5.5)$$

donde k es la constante de Boltzmann, W_i es la temperatura de brillo de cada línea i integrada en velocidad, ν_i , S_i , $E_{\text{up},i}$ son la frecuencia, fuerza de línea, y energía del nivel superior respectivamente para cada transición i , μ es el momento dipolar eléctrico permanente de la molécula, T_{rot} es la temperatura de rotación, Z_{rot} es la función de partición de rotación a una temperatura igual a T_{rot} , y N_{tot} es la columna de densidad de moléculas proyectada en la línea de visión. La Ec. (5.5) asume implícitamente una serie de hipótesis: (i) la emisión molecular se encuentra en el límite de Rayleigh-Jeans (i.e. $h\nu \gg kT_{\text{rot}}$), (ii) las líneas son ópticamente delgadas (i.e. la opacidad es $\ll 1$), (iii) todos los niveles de rotación se encuentran en equilibrio termodinámico a una temperatura T_{rot} (i.e. están poblados de acuerdo a la ecuación de Boltzmann), (iv) la temperatura de la radiación de fondo de microondas es despreciable frente a la temperatura de rotación (i.e. $T_{\text{rot}} \gg 2.73$ K), y por último (v) el medio responsable de la emisión molecular es un medio homogéneo.

Algunas de las aproximaciones bajo las cuales resulta válido el método del diagrama de temperatura de rotación resultan razonables en el caso de la envoltura molecular de IRC +10216, aunque otras son ciertamente discutibles. La hipótesis (i) resulta razonable ya que las líneas observadas con el telescopio IRAM 30-m tienen longitudes de onda entre 3.75 y 1.07 mm, rango en el que la emisión se encuentra en el régimen de Rayleigh-Jeans para temperaturas de rotación $\gg 3.8$ -13.4 K (dependiendo de la longitud de onda), condición que se cumple para la mayor parte de moléculas en la envoltura de IRC +10216, y que hace que igualmente resulte razonable asumir la condición (iv). En algunos casos, la emisión en líneas a λ 1.3 mm de moléculas con temperaturas de rotación bajas (10-15 K) puede encontrarse fuera del régimen de Rayleigh-Jeans, lo que introduce una fuente de error en la determinación de la temperatura de rotación y de la columna de densidad. Sin embargo, esto no es habitual dado que el

número de líneas en la banda de λ 1.3 mm es pequeño, en comparación con las bandas de λ 3 y 2 mm, y dado que la mayor parte de moléculas en la envoltura de IRC +10216 tienen temperaturas de rotación > 20 K. La hipótesis (ii) es adecuada para la mayor parte de las moléculas en IRC +10216, salvo para unas pocas cuyas líneas son ópticamente espesas (CO, HCN, CS, SiO, SiS, y en menor medida C₂H, CN, HNC, y HC₃N). En lo que concierne a la condición (iii) de equilibrio termodinámico, ésta resulta razonable en las regiones densas de la envoltura interna (en las cuales no obstante no existe una única temperatura sino que ésta varía notablemente en función de la posición radial), aunque no ocurre lo mismo para la mayor parte de moléculas formadas en la envoltura externa, en donde la densidad de partículas es 10^3 - 10^5 cm⁻³. No obstante, si la mayor parte de las transiciones que involucran a los niveles de rotación más poblados han sido observadas para una cierta molécula, entonces la columna de densidad estimada mediante el método del diagrama de temperatura de rotación debería estar correctamente determinada. La hipótesis (v) sobre el medio homogéneo es ciertamente la más discutible en cualquier región interestelar y especialmente en envolturas circunestelares como la que aquí nos ocupa. Las condiciones físicas (densidad y temperatura) así como las abundancias moleculares varían notablemente en la dirección radial en envolturas circunestelares, lo que dificulta enormemente la interpretación de la emisión molecular en términos de una única temperatura de rotación. Además, el acusado gradiente radial de la temperatura y de la densidad hace que la emisión de las distintas transiciones de una misma molécula, dependiendo de sus condiciones de excitación, se origine en regiones diferentes. Esto es, el tamaño de la emisión de las distintas líneas es en realidad diferente, algo difícil de cuantificar y tener en cuenta al construir un diagrama de temperatura de rotación y que introduce una importante fuente de incertidumbre en la determinación de la columna de densidad.

En las Tablas 5.1, 5.2, y 5.3 se recoge la información básica en lo que respecta al barrido espectral a λ 3 mm de IRC +10216, i.e. las 60 moléculas detectadas (en sus distintas formas isotópicas y estados de vibración), el número de líneas identificadas en la banda de λ 3 mm, el número total de líneas identificadas en las bandas de λ 3, 2, y 1.3 mm, así como las temperaturas de rotación (T_{rot}) y columnas de densidad (N_{tot}) derivadas mediante los diagramas de temperatura de rotación para cada una de las especies detectadas. Los diagramas de temperatura de rotación se han construido de manera sistemática para todas las especies detectadas con objeto de proporcionar una primera estimación de la columna de densidad y de las condiciones de excitación. Para algunas especies los valores de T_{rot} y N_{tot} obtenidos deberían corresponder a los valores promedio a lo largo de la envoltura, aunque para otras especies los valores determinados deben ser considerados como una estimación grosera que probablemente no resulta representativa de los valores promedio reales. Sobre esto discutimos a continuación.

Los diagramas de temperatura de rotación se han construido asumiendo que todas las transiciones de una cierta molécula poseen la misma distribución de emisión en forma de un círculo uniforme en el cielo, con un radio de 5" para las especies formadas en la envoltura interna (excepto para HCN y CO, para los cuales se ha asumido un radio de 20" y 120" respectivamente) y de 20" para las moléculas formadas en la envoltura externa. Para aquellas moléculas observadas en distintos estados de vibración se han realizado diagramas de temperatura de rotación independientes para cada estado de vibración, tomando como nivel de rotación de energía cero el de más baja energía dentro del estado de vibración analizado.

Algunas de las moléculas tratadas, debido a su particular espectroscopía, poseen distintos estados entre los cuales las transiciones están fuertemente prohibidas. Por ejemplo, moléculas con átomos de hidrógeno en posiciones equivalentes se presentan en forma de distintas especies con estados de spin nuclear diferentes. Así, moléculas con dos hidrógenos en posiciones

TABLA 5.1: Temperaturas de rotación y columnas de densidad en IRC +10216 – I.

Molécula	$T_{\text{rot}}(\text{K})$	$N_{\text{tot}}(\text{cm}^{-2})$	N_{lin}^a	Molécula	$T_{\text{rot}}(\text{K})$	$N_{\text{tot}}(\text{cm}^{-2})$	N_{lin}^a
Moléculas formadas en la envoltura interna							
CO	17(4)	$5.1(9) \times 10^{17}$	$1/2^b$	SiO	12.1(10)	$1.35(17) \times 10^{15}$	$1/4^b$
^{13}CO	13(3)	$4.3(8) \times 10^{16}$	1/2	SiO v=1	12.1 ^c	3.6×10^{12}	1/2
C^{17}O	13 ^c	2.9×10^{15}	1/2	^{29}SiO	11.9(10)	$1.20(17) \times 10^{14}$	1/3
C^{18}O	13 ^c	1.15×10^{15}	1/1	^{30}SiO	11.9 ^c	8.5×10^{13}	1/2
HCN	9(2)	$1.05(19) \times 10^{15}$	$1/2^b$	Si^{18}O	11.9 ^c	2.9×10^{12}	1/2
HCN $\nu_1=1$	9 ^c	1.27×10^{12}	1/2	SiS	32.5(20)	$1.29(11) \times 10^{16}$	$2/10^b$
HCN $\nu_1=2$	9 ^c	1.36×10^{12}	1/1	SiS v=1	57(9)	$7.3(10) \times 10^{13}$	2/7
HCN $\nu_2=1$	9 ^c	4.8×10^{14}	$3/6^{b,d,e}$	SiS v=2	99(36)	$2.6(5) \times 10^{13}$	2/7
HCN $\nu_2=2$	9 ^c	1.14×10^{14}	$2/5^d$	SiS v=3	38(8)	$7.9(22) \times 10^{12}$	2/8
HCN $\nu_2=4$	9 ^c	3.4×10^{12}	1/1	SiS v=4	45(9)	$6.0(18) \times 10^{12}$	2/8
HCN $\nu_2=6$	9 ^c	6.8×10^{11}	1/1	^{29}SiS	34.6(17)	$8.9(7) \times 10^{14}$	2/9
HCN $\nu_3=1$	9 ^c	5.0×10^{12}	1/2	$^{29}\text{SiS v=1}$	34.6 ^c	1.76×10^{13}	2/3
HCN $\nu_3=2$	9 ^c	9.3×10^{11}	1/1	^{30}SiS	32(2)	$5.9(5) \times 10^{14}$	2/7
H^{13}CN	7(1)	$4.6(9) \times 10^{14}$	1/2	Si^{34}S	43(5)	$6.9(7) \times 10^{14}$	2/6
$\text{H}^{13}\text{CN } \nu_2=2$	7 ^c	4.5×10^{12}	1/2	Si^{33}S	34(4)	$1.40(23) \times 10^{14}$	1/8
HC^{15}N	15(6)	$6.8(16) \times 10^{12}$	1/2	Si^{36}S	34 ^c	8.3×10^{12}	2/2
CS	14.2(11)	$5.6(7) \times 10^{15}$	$1/4^b$	$^{29}\text{Si}^{34}\text{S}$	35(6)	$3.6(8) \times 10^{13}$	2/5
CS v=1	14.2 ^c	1.8×10^{13}	1/2	$^{30}\text{Si}^{34}\text{S}$	39(5)	$2.9(5) \times 10^{13}$	2/7
CS v=2	14.2 ^c	2.4×10^{12}	1/1	NaCl	38(2)	$6.9(6) \times 10^{12}$	2/9
^{13}CS	16.0(18)	$2.8(4) \times 10^{14}$	1/3	Na^{37}Cl	39(3)	$2.6(3) \times 10^{12}$	3/5
C^{34}S	16.0 ^c	5.5×10^{14}	1/2	KCl	81(7)	$1.94(23) \times 10^{12}$	4/13
C^{33}S	16.0 ^c	1.03×10^{14}	1/2	K^{37}Cl	65(9)	$8.1(17) \times 10^{11}$	5/8
$^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	16.0 ^c	4.3×10^{13}	1/2	AlCl	66(8)	$2.6(3) \times 10^{14}$	2/7
$^{13}\text{C}^{33}\text{S}$	16.0 ^c	4.3×10^{12}	1/1	Al^{37}Cl	66 ^c	1.16×10^{14}	3/6
C^{36}S	16.0 ^c	5.2×10^{12}	1/3	AlF	22(3)	$1.07(19) \times 10^{14}$	1/5
				NaCN	34(1)	$3.4(2) \times 10^{13}$	19/57

El número entre paréntesis es la incertidumbre en unidades de los últimos dígitos. Se ha asumido un error de calibración igual al 10 % y una distribución de la emisión molecular en forma de un círculo uniforme con un radio de 120" para CO, de 20" para HCN, y de 5" para el resto. ^aNúmero de líneas detectadas en la banda de λ 3 mm y número total de líneas detectadas en las bandas de λ 3, 2, y 1.3 mm. ^bLas líneas son ópticamente espesas, i.e. el valor de N_{tot} es un límite inferior a la columna de densidad total. ^cEl valor de la temperatura de rotación ha sido fijado. ^dLas líneas de desdoblamiento de tipo ℓ no se han incluido al construir el diagrama de temperatura de rotación. ^eLa línea (0,1^{1c},0) J=2-1 muestra emisión máser y no se ha incluido en el diagrama de temperatura de rotación.

equivalentes ($\text{c-C}_3\text{H}_2$, H_2C_3 , H_2C_4 , H_2C_6 , CH_2CN , y H_2CS) poseen especies orto y para con una relación estadística de abundancias 3:1, mientras que rotores simétricos con tres hidrógenos en posiciones equivalentes ($\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$ y CH_3CN) poseen especies A y E con una relación estadística de abundancias 1:1. En ambos casos las transiciones entre las dos especies (orto \rightleftharpoons para, A \rightleftharpoons E) están fuertemente prohibidas tanto por procesos de colisión como por procesos radiativos por lo que pueden ser consideradas como especies independientes. En estos casos, se han realizado diagramas de temperatura de rotación independientes para cada especie o bien se ha asumido el valor estadístico de la relación de abundancias entre ambas. Existen otros casos en los que la molécula posee distintos grupos de niveles fuertemente desacoplados, i.e. las transiciones entre niveles de cada grupo, sin estar completamente prohibidas, son muy poco probables. Este es el caso de moléculas que poseen un estado electrónico fundamental con un momento angular orbital no nulo (e.g. $^2\Pi$, $^3\Pi$, $^2\Delta$), en cuyo caso existen varios juegos de niveles con distintos valores del momento angular de spin-órbita (e.g. $^2\Pi_{1/2}$ y $^2\Pi_{3/2}$) débilmente acoplados por transiciones

TABLA 5.2: Temperaturas de rotación y columnas de densidad en IRC +10216 – II.

Molécula	$T_{\text{rot}}(\text{K})$	$N_{\text{tot}}(\text{cm}^{-2})$	N_{lin}^a	Molécula	$T_{\text{rot}}(\text{K})$	$N_{\text{tot}}(\text{cm}^{-2})$	N_{lin}^a
Moléculas con C y H (hidrocarburos) formadas en la envoltura externa							
C ₂ H	16(2)	4.1(3)×10 ¹⁵	6/13 ^b	C ₆ H	37.8(16)	4.7(5)×10 ¹³	48/56 ^d
¹³ CCH	16 ^c	8.9×10 ¹³	3/3	C ₆ H $\nu_{11}=1$ ² Σ ⁻	40(3)	7.2(11)×10 ¹²	24/28
C ¹³ CH	16 ^c	7.5×10 ¹³	7/7	C ₆ H $\nu_{11}=1$ ² Δ	38(11)	6.1(19)×10 ¹²	19/19 ^d
l-C ₃ H	14.7(5)	7.1(5)×10 ¹³	6/20 ^d	C ₇ H	34(21)	5.0(30)×10 ¹²	7/7 ^d
l-C ₃ H $\nu_4=1$	15.0(5)	5.5(4)×10 ¹²	4/12	C ₈ H	52 ^c	1.2×10 ¹³	3/3 ^d
l- ¹³ CCCH	14.7 ^c	3.2×10 ¹²	4/8 ^d	H ₂ C ₃	20 ^c	2.23×10 ¹²	7/10 ^d
l-C ¹³ CCH	14.7 ^c	3.9×10 ¹²	2/2 ^d	H ₂ C ₄	20(2)	2.17(32)×10 ¹³	29/42 ^d
l-CC ¹³ CH	14.7 ^c	2.1×10 ¹²	8/8 ^d	H ₂ ¹³ CCCC	20 ^c	5.5×10 ¹¹	3/3
c-C ₃ H	18(1)	2.7(3)×10 ¹³	5/18	H ₂ CC ¹³ CC	20 ^c	5.6×10 ¹¹	1/1
C ₄ H	71(3)	3.5(2)×10 ¹⁵	8/22	H ₂ CCC ¹³ C	20 ^c	1.34×10 ¹²	5/5
C ₄ H $\nu_7=1$	92(6)	1.9(1)×10 ¹⁵	16/51 ^d	H ₂ C ₆	20 ^c	4.4×10 ¹²	10/10 ^e
C ₄ H $\nu_7=2$ ² Σ ⁺	61(2)	5.7(3)×10 ¹⁴	8/27	c-C ₃ H ₂	13.4(4)	4.3(3)×10 ¹³	8/17 ^e
C ₄ H $\nu_7=2$ ² Δ	81(14)	1.31(17)×10 ¹⁴	7/19 ^d	c-HC ¹³ CCH	13.4 ^c	1.43×10 ¹²	3/3 ^e
¹³ CCCCH	64(5)	8.3(6)×10 ¹³	16/28	c-HCC ¹³ CH	13.4 ^c	3.2×10 ¹²	1/1
C ¹³ CCCH	74(13)	8.2(10)×10 ¹³	7/11	CH ₃ C ₂ H	39 ^c	4.1×10 ¹³	4/8 ^d
CC ¹³ CCH	70(8)	8.9(9)×10 ¹³	6/12	C ₄ H ⁻	27(6)	4.5(16)×10 ¹¹	3/6
CCC ¹³ CH	71(5)	9.1(8)×10 ¹³	8/17	C ₆ H ⁻	25(2)	4.2(12)×10 ¹²	11/11
C ₅ H	21.3(10)	4.3(5)×10 ¹³	28/36 ^d				
Moléculas con N formadas en la envoltura externa							
CN	16 ^c	2.5×10 ¹⁵	9/9 ^b	HCCNC	14(4)	5.6(31)×10 ¹²	3/3
¹³ CN	16 ^c	1.22×10 ¹⁴	16/19	HNCCC	22(8)	8.1(40)×10 ¹¹	4/4
C ₃ N	26.7(5)	3.8(2)×10 ¹⁴	6/26	HC ₅ N	25.6(6)	2.9(3)×10 ¹⁴	13/18
C ₃ N $\nu_5=1$	20(11)	3.9(27)×10 ¹²	10/10	HC ₅ N $\nu_{11}=1$	25.6 ^c	9.9×10 ¹²	13/13
¹³ CCCN	25(4)	7.0(20)×10 ¹²	7/11	H ¹³ CCCCCN	29(7)	5.3(35)×10 ¹²	5/5
C ¹³ CCN	20(4)	9.1(28)×10 ¹²	6/8	HC ¹³ CCCCN	25(4)	8.2(44)×10 ¹²	10/10
CC ¹³ CN	23(3)	1.13(21)×10 ¹³	6/8	HCC ¹³ CCCN	31(7)	4.9(27)×10 ¹²	7/7
C ₅ N	51(12)	5.9(23)×10 ¹²	16/16	HCCC ¹³ CCN	21(3)	1.08(53)×10 ¹³	9/9
HNC	20 ^c	1.6×10 ¹⁴	1/1 ^b	HCCCC ¹³ CN	28(5)	5.9(30)×10 ¹²	10/10
HN ¹³ C	20 ^c	3.8×10 ¹²	1/2	HC ₇ N	37(6)	3.2(22)×10 ¹³	11/11
HC ₃ N	28.0(6)	6.1(4)×10 ¹⁴	4/15 ^b	HC ₂ N	19(8)	8.6(25)×10 ¹²	6/6
HC ₃ N $\nu_7=1$	38(2)	8.4(6)×10 ¹²	8/18	HC ₄ N	26(7)	2.7(12)×10 ¹²	20/20
HC ₃ N $\nu_7=2$	38 ^c	1.24×10 ¹²	7/7	CH ₂ CN	48(9)	9.8(13)×10 ¹²	13/15 ^e
H ¹³ CCCN	20.6(8)	2.6(3)×10 ¹³	4/10	CH ₃ CN	39(4)	4.4(6)×10 ¹³	11/37 ^d
HC ¹³ CCN	18.8(8)	2.9(3)×10 ¹³	4/8	¹³ CH ₃ CN	39 ^c	1.49×10 ¹²	4/4
HCC ¹³ CN	16.4(9)	3.5(4)×10 ¹³	4/7	CH ₃ ¹³ CN	39 ^c	1.21×10 ¹²	4/4
H ¹³ C ¹³ CCN	28.0 ^c	6.9×10 ¹¹	2/2	C ₂ H ₃ CN	43(11)	6.7(16)×10 ¹²	14/14
H ¹³ C ¹³ CCN	28.0 ^c	6.9×10 ¹¹	2/2	C ₃ N ⁻	24(5)	1.6(6)×10 ¹²	2/4
HC ¹³ C ¹³ CN	28.0 ^c	7.2×10 ¹¹	4/4	C ₅ N ⁻	37(6)	3.4(12)×10 ¹²	11/11

El número entre paréntesis es la incertidumbre en unidades de los últimos dígitos. Se ha asumido un error de calibración igual al 10 % y una distribución de la emisión molecular en forma de un círculo uniforme con un radio de 20". ^aNúmero de líneas detectadas en la banda de λ 3 mm y número total de líneas detectadas en las bandas de λ 3, 2, y 1.3 mm. ^bLa opacidad de algunas líneas es próxima a 1, i.e. el valor de N_{tot} es probablemente un límite inferior a la columna de densidad total. ^cEl valor de la temperatura de rotación ha sido fijado. ^dLa columna de densidad total se ha determinado mediante la construcción de diagramas de temperatura de rotación independientes para cada grupo de transiciones con un mismo valor del número cuántico Ω (molécula lineal con un estado electrónico fundamental ²Π o ²Δ), K (rotor simétrico), o K_a (rotor asimétrico); para l-C¹³CCH y C₈H únicamente se han observado líneas correspondientes al estado ²Π_{3/2} (la columna de densidad total se ha evaluado asumiendo una relación de abundancias [²Π_{1/2}]/[²Π_{3/2}] igual a 2 para l-C¹³CCH, e igual a 1 para C₈H). ^eLa relación orto:para es consistente con el valor estadístico 3:1 por lo que se ha asumido este valor.

TABLA 5.3: Temperaturas de rotación y columnas de densidad en IRC +10216 – III.

Moléculas con Si, S, O, P, Mg, o Al formadas en la envoltura externa							
Molécula	$T_{\text{rot}}(\text{K})$	$N_{\text{tot}}(\text{cm}^{-2})$	N_{lin}^a	Molécula	$T_{\text{rot}}(\text{K})$	$N_{\text{tot}}(\text{cm}^{-2})$	N_{lin}^a
SiC	22(4)	$6.5(10)\times 10^{13}$	4/14 ^b	C ₃ S	44(2)	$1.74(13)\times 10^{13}$	7/16
SiC ₂	69(2)	$1.75(7)\times 10^{15}$	6/29	CCC ³⁴ S	44 ^c	1.00×10^{12}	4/4
SiC ₂ $\nu_3=1$	87(26)	$2.1(5)\times 10^{13}$	1/9	¹³ CCCS	44 ^c	1.34×10^{12}	1/1
Si ¹³ CC	60(3)	$7.4(4)\times 10^{13}$	14/51	C ¹³ CCS	44 ^c	4.6×10^{11}	2/2
²⁹ SiC ₂	65(3)	$8.4(5)\times 10^{13}$	4/29	C ₅ S	44 ^c	1.87×10^{12}	4/4
³⁰ SiC ₂	58(4)	$5.4(4)\times 10^{13}$	6/26	HCO ⁺	20 ^c	1.09×10^{12}	1/1
c-SiC ₃	17(4)	$5.8(16)\times 10^{12}$	14/16 ^b	C ₃ O	30(10)	$3.2(11)\times 10^{12}$	3/4
SiC ₄	31(3)	$5.1(11)\times 10^{12}$	10/11	CP	16 ^c	3.9×10^{13}	4/6
SiN	23(4)	$1.16(20)\times 10^{13}$	3/7	C ₂ P	20(5)	$2.9(11)\times 10^{12}$	3/5 ^b
SiCN	16(6)	$2.8(14)\times 10^{12}$	6/6 ^b	PN	20(4)	$1.65(43)\times 10^{12}$	1/2
SiNC	16 ^c	1.7×10^{12}	3/5 ^b	MgNC	18.5(9)	$1.25(10)\times 10^{13}$	6/14
H ₂ CS	33(10)	$1.09(21)\times 10^{13}$	3/8 ^d	²⁵ MgNC	18.5 ^c	1.39×10^{12}	5/5
C ₂ S	18(1)	$5.0(3)\times 10^{13}$	8/17	²⁶ MgNC	18.5 ^c	1.70×10^{12}	6/6
CC ³⁴ S	18 ^c	4.1×10^{12}	4/4	MgCN	13(3)	$7.4(31)\times 10^{11}$	6/8
¹³ CCS	18 ^c	1.35×10^{12}	2/2	AINC	66(23)	$1.42(46)\times 10^{12}$	3/5
C ¹³ CS	18 ^c	1.6×10^{12}	3/4				

El número entre paréntesis es la incertidumbre en unidades de los últimos dígitos. Se ha asumido un error de calibración igual al 10 % y una distribución de la emisión molecular en forma de un círculo uniforme con un radio de 20". ^aNúmero de líneas detectadas en la banda de λ 3 mm y número total de líneas detectadas en las bandas de λ 3, 2, y 1.3 mm. ^bLa columna de densidad total se ha determinado mediante la construcción de diagramas de temperatura de rotación independientes para cada grupo de transiciones con igual valor del número cuántico Ω (molécula lineal con un estado electrónico fundamental ${}^2\Pi$ o ${}^3\Pi$) o K_a (rotor asimétrico); para SiCN, SiNC, y C₂P únicamente se han observado líneas correspondientes al estado ${}^2\Pi_{1/2}$ (la columna de densidad correspondiente al estado ${}^2\Pi_{3/2}$ se ha despreciado). ^cEl valor de la temperatura de rotación ha sido fijado. ^dLa relación orto:para es consistente con el valor estadístico 3:1 por lo que se ha asumido este valor.

radiativas. Para este tipo de moléculas (l-C₃H, C₅H, C₆H, C₇H, C₈H, SiC, SiCN, SiNC, y C₂P) se han realizado diagramas de temperatura de rotación independientes para cada estado de spin-órbita. En el caso de rotores simétricos como CH₃C₂H y CH₃CN las reglas de selección para transiciones radiativas ($\Delta J=1$, $\Delta K=0$) hacen que incluso dentro de una misma especie, A o E, existan distintos grupos de niveles con distintos valores de K no conectados radiativamente, aunque sí a través de colisiones inelásticas con otras partículas. Esto es, existe una temperatura de rotación específica para cada juego de niveles K regulada principalmente por transiciones radiativas y otra temperatura asociada a transiciones entre los distintos grupos de niveles con distinto valor de K , la cual está regulada por procesos de colisión. Esta última proporciona, por tanto, una medida de la temperatura cinética del gas. Para estas moléculas hemos tratado cada grupo de niveles K de forma independiente a la hora de construir los diagramas de temperatura de rotación. Los rotores asimétricos cuyo momento dipolar eléctrico permanente está orientado a lo largo del eje principal de inercia a se comportan de manera similar, ya que las transiciones radiativas entre niveles de rotación con distinto valor del número cuántico K_a son muy débiles, aunque sí pueden ocurrir a través de colisiones inelásticas. Para algunas de estas moléculas (NaCN, c-C₃H, H₂C₆, CH₂CN, y SiC₂) es posible ajustar todas las transiciones observadas, independientemente del valor de K_a , mediante una única temperatura de rotación (ver e.g. el diagrama de SiC₂ en la Fig. 5.3). Sin embargo, para otras moléculas (H₂C₃, H₂C₄, c-SiC₃) el ajuste de transiciones con distintos valores de K_a en un mismo diagrama de temperatura de rotación resulta particularmente malo, en cuyo caso se han construido diagramas independientes

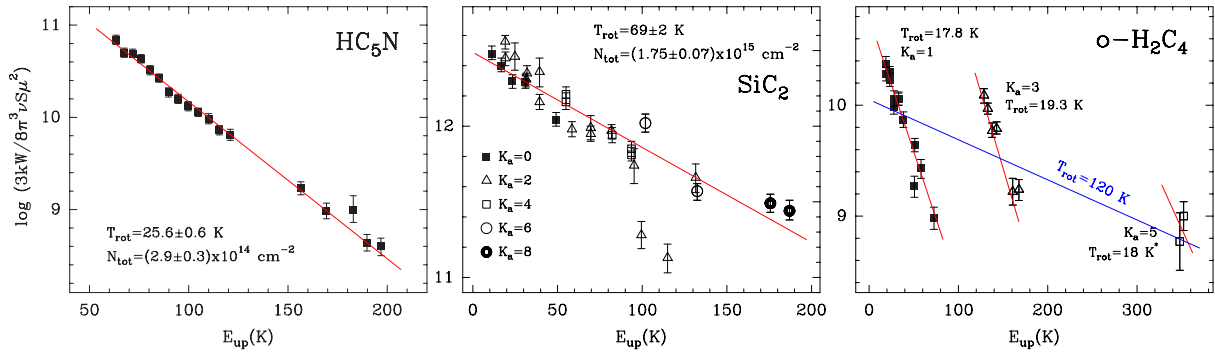


FIGURA 5.3: Diagramas de temperatura de rotación para tres especies formadas en la envoltura externa de IRC +10216. La molécula lineal HC_5N muestra un diagrama de temperatura de rotación con un buen ajuste a una única temperatura de rotación. El rotor asimétrico SiC_2 presenta un peor ajuste al existir distintos juegos de niveles con un mismo valor de K_a , pobremente conectados entre sí a través de transiciones radiativas, y con temperaturas de rotación distintas. Lo mismo le ocurre a la especie orto del rotor asimétrico H_2C_4 en cuyo caso se han realizado tres diagramas de rotación independientes para los subgrupos de transiciones que involucran a niveles con $K_a=1$, $K_a=3$, y $K_a=5$ (para este último la temperatura de rotación se ha fijado a un valor de 18 K). En todos los casos el error asociado a la intensidad integrada de cada transición corresponde al obtenido mediante el ajuste de la línea con el método SHELL más un error de calibración del 10 %.

para los distintos juegos de transiciones con igual valor de K_a (ver e.g. el caso de orto H_2C_4 en la Fig. 5.3). En todos los casos en que se han construido diagramas de temperatura de rotación independientes para distintas especies (o para conjuntos de transiciones que involucran a un juego de niveles dado) de una misma molécula, la energía de los niveles de rotación se ha expresado con respecto al nivel más bajo en energía de cada especie (o de cada grupo de niveles).

En la Tabla 5.1 figuran los parámetros obtenidos mediante la construcción de diagramas de temperatura de rotación para las moléculas formadas en la envoltura interna. Estos parámetros, no obstante, tienen un escaso valor por varias razones. Por una parte, las líneas de las especies isotópicas mayoritarias de CO, HCN, CS, SiO, y SiS son ópticamente espesas, i.e. tienen una opacidad > 1 , lo que supone que el valor de la columna densidad derivado es simplemente un límite inferior del valor real. Por otra parte, estas moléculas se encuentran distribuidas a lo largo de un amplio rango de distancias de la estrella, i.e. en un medio que dista mucho de ser homogéneo y uniforme. El fuerte gradiente radial de la densidad de partículas, desde $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ en los alrededores de la fotosfera hasta valores de 10^4 - 10^5 cm^{-3} en regiones situadas a 10 - $20''$, hace que la columna de densidad alcance su máximo en la dirección de la estrella central, que intersecta regiones de muy alta densidad, y disminuya fuertemente al aumentar el parámetro de impacto con respecto a la estrella. Además, la gran variación de la temperatura cinética, que va desde unos pocos miles a decenas de grados Kelvin, hace que el concepto de una única temperatura de rotación tenga poco significado. En la Sec. 5.3 trataremos de forma más detallada, mediante modelos de transporte de radiación, la emisión de algunas moléculas distribuidas de forma concentrada en torno a la estrella central para derivar su abundancia y condiciones de excitación de forma más fiable.

En el caso de las moléculas formadas en la envoltura externa, los diagramas de temperatura de rotación (ver los parámetros derivados en Tablas 5.2 y 5.3) producen resultados bastante más fiables que para las moléculas formadas en la envoltura interna. Por una parte, la mayor parte de moléculas formadas en la envoltura externa de IRC +10216 tienen líneas ópticamente delgadas, y por otra parte la emisión molecular proviene de un medio mucho más homogéneo que para aquellas especies que se extienden hasta las regiones densas y calientes de la envoltura interna. Las columnas de densidad derivadas para las moléculas formadas en

la envoltura externa varían entre algo más de 10^{15} cm^{-2} , para especies abundantes como C_2H y CN , y valores tan bajos como $\sim 5 \times 10^{11}$ cm^{-2} (cercano al límite de detección del telescopio IRAM 30-m) en el caso de moléculas poco abundantes como C_4H^- , MgCN , y HNCCC así como para algunas especies isotópicas minoritarias (C_4H con un ^{13}C o HC_3N con dos ^{13}C).

En lo que respecta a las temperaturas de rotación, para las moléculas lineales, que son la mayoría en la envoltura de IRC +10216, las transiciones observadas se ajustan bien a una única temperatura de rotación, la cual se sitúa entre 15 y 40 K (ver e.g. el caso de HC_5N en la Fig. 5.3). Existen, no obstante, algunas especies para las que la temperatura de rotación es notablemente superior (60-90 K), como es el caso de C_4H en los diversos estados de vibración observados. Ciertamente, la presencia de una población significativa de moléculas en estados de vibración excitados (e.g. ~ 40 % para C_4H y ~ 20 % para C_6H) en la envoltura externa de IRC +10216, donde la temperatura cinética del gas es < 100 K, indica que la excitación de los niveles de vibración ocurre de forma muy eficiente, principalmente a través de la absorción de radiación infrarroja, especialmente intensa en la envoltura circunestelar de IRC +10216. Este bombeo infrarrojo a niveles de vibración excitados parece la causa más probable de las elevadas temperaturas de rotación observadas para moléculas como C_4H .

Para algunas moléculas no lineales la complejidad de su estructura de niveles de rotación puede complicar la construcción e interpretación del diagrama de temperatura de rotación. Un caso ilustrativo es el de la molécula H_2C_4 , la cual posee dos especies distintas, *orto* y *para*, pero además, al tratarse de un rotor asimétrico con el momento dipolar orientado a lo largo del eje a , tiene organizada su estructura de niveles en grupos con distinto K_a , débilmente conectados entre sí a través de transiciones radiativas. Al construir el diagrama de temperatura de rotación con las transiciones observadas de la especie *orto* de H_2C_4 resulta evidente (ver Fig. 5.3) que no tiene sentido realizar el ajuste a una única temperatura de rotación, y que resulta más adecuado tratar a los grupos de transiciones con $K_a=1, 3$, y 5 de forma independiente, lo que resulta en temperaturas de rotación intra- K_a similares (~ 18 K) para cada uno de ellos, mientras que la temperatura de rotación inter- K_a es de ~ 120 K.

Otras moléculas con una estructura de niveles de rotación susceptible de aislar radiativamente a distintos grupos de niveles (i.e. rotor simétrico, rotor asimétrico con momento dipolar a lo largo del eje a , molécula con un estado electrónico fundamental $^2\Pi$, $^3\Pi$, $^2\Delta$, ...) muestran este mismo comportamiento, i.e. la temperatura de rotación inter- (K, K_a, Ω) es notablemente superior a las temperaturas de rotación intra- (K, K_a, Ω) . Así, para otras especies en que se han construido diagramas de temperatura rotación independientes para cada grupo de niveles (K, K_a, Ω) derivamos las siguientes temperaturas de rotación inter- (K, K_a, Ω) : H_2C_3 (≈ 150 K), $l\text{-C}_3\text{H}$ (30 K), C_5H (50 K), C_6H (130 K), CH_3CN (75 K), SiC (120 K), $c\text{-SiC}_3$ (60 K). Las transiciones entre distintos grupos (K, K_a, Ω) ocurren muy débilmente de forma radiativa aunque sí pueden ocurrir mediante colisiones inelásticas. Si estas últimas dominan, entonces la temperatura de rotación inter- (K, K_a, Ω) debería ser una medida de la temperatura cinética del gas en que están inmersas. No obstante, dado que los valores de la temperatura de rotación inter- (K, K_a, Ω) obtenidos son muy dispares y en algunos casos probablemente demasiado elevados (>100 K) como para corresponder a la temperatura cinética del gas, parece claro que algún otro mecanismo aparte de las colisiones, probablemente relacionado con el bombeo a estados de vibración excitados, debe estar regulando la temperatura de rotación entre los distintos grupos de niveles de rotación (K, K_a, Ω) .

Esta discusión afecta a otras moléculas presentes en la envoltura circunestelar de IRC +10216 y analizadas en esta sección: NaCN , $c\text{-C}_3\text{H}$, H_2C_6 , CH_2CN , y SiC_2 , en cuyo caso hemos optado por ajustar de forma simultánea todas las transiciones observadas mediante

TABLA 5.4: Parámetros adoptados para IRC +10216.

Distancia	D	120 pc
Radio estelar	R_*	4.0×10^{13} cm
Temperatura efectiva estelar	T_*	2330 K
Masa estelar	M_*	$0.8 M_\odot$
Relación de abundancias elementales C/O	[C]/[O]	1.5
Tasa de pérdida de masa	\dot{M}	$2 \times 10^{-5} M_\odot/\text{año}$
Velocidad radial de expansión ^a	v_{exp}	14.5 km s^{-1}
Velocidad local de microturbulencia ^b	v_{turb}	1.0 km s^{-1}
Radio donde finaliza la atmósfera estelar estática	r_0	$1.2 R_*$
Radio de condensación del polvo	r_c	$5.0 R_*$
Relación entre fuerza de choque y velocidad de escape	$\gamma = (\Delta v/v_e)$	0.89
Relación en masa entre gas y polvo	$\left(\frac{\rho_g}{\rho_d}\right)$	200
Radio de los granos de polvo	a_d	$0.1 \mu\text{m}$

La mayor parte de los parámetros que figuran en esta tabla han sido obtenidos a partir de estimaciones realizadas por diversos autores (ver la compilación recogida en la Tabla 2.1. ^a La velocidad radial de expansión es 5 km s^{-1} para $r < 5 R_*$, 11 km s^{-1} para $5 R_* < r < 20 R_*$, y 14.5 km s^{-1} para $r > 20 R_*$ (Fonfría et al. 2008). ^b La velocidad local de microturbulencia viene dada por $v_{\text{turb}} = 5 \text{ km s}^{-1} (R_*/r)$ para $r < 5 R_*$, mientras que para $r > 5 R_*$ es igual a 1 km s^{-1} .

un único diagrama de temperatura de rotación, bien por escasez de líneas observadas o bien por simplicidad. No obstante, a la vista de esta discusión parece claro que en el caso de la molécula SiC_2 (ver Fig. 5.3) la temperatura de rotación obtenida es simplemente un promedio de las distintas temperaturas de rotación intra- K_a e inter- K_a (ver e.g. Thaddeus et al. 1984; Avery et al. 1992; He et al. 2008), lo que en parte explica el elevado valor obtenido ($69 \pm 2 \text{ K}$).

5.2 Modelo físico de la envoltura circunestelar

A continuación describimos el modelo físico de la envoltura circunestelar de IRC +10216 que vamos a utilizar para los modelos de transporte de radiación y para los modelos químicos que se presentan en lo que resta de tesis. El modelo físico considera una envoltura circunestelar esférica que se expande con una tasa de pérdida de masa constante y estacionaria en el tiempo. Los distintos parámetros adoptados para la construcción del modelo físico de la envoltura circunestelar de IRC +10216 figuran en la Tabla 5.4.

La temperatura cinética del gas varía entre unos pocos miles de grados Kelvin en las regiones cercanas a la fotosfera hasta unas pocas decenas de grados Kelvin en las regiones más externas de la envoltura. Para describir esta variación hemos tomado la expresión derivada por Fonfría et al. (2008) para las regiones más internas de la envoltura, mientras que para la envoltura externa hemos utilizado la expresión obtenida por Mamon et al. (1988) a partir del ajuste a los resultados del modelo de Kwan & Linke (1982). Todo esto puede expresarse como:

$$\begin{aligned}
 T(r) &= \min [2330 \text{ K}(r/R_*)^{-\alpha}, 14.6 \text{ K}(r/9 \times 10^{16} \text{ cm})^{-0.72}] && \text{para } r < 9 \times 10^{16} \text{ cm} \\
 T(r) &= \max [14.6 \text{ K}(r/9 \times 10^{16} \text{ cm})^{-0.54}, 10 \text{ K}] && \text{para } r > 9 \times 10^{16} \text{ cm}
 \end{aligned} \tag{5.6}$$

donde $\alpha = 0.58$ de acuerdo a Fonfría et al. (2008), y donde hemos impuesto un límite inferior de 10 K para evitar obtener temperaturas demasiado bajas y poco realistas para las regiones más externas de la envoltura.

La densidad de partículas a lo largo de la envoltura circunestelar viene dada por la ley de continuidad:

$$n(r) = \left(\frac{\dot{M}}{4\pi \langle m_g \rangle v_{\text{exp}}} \right) \frac{1}{r^2} \quad (5.7)$$

donde r es el radio, \dot{M} es la tasa de pérdida de masa, $\langle m_g \rangle$ es la masa promedio de las partículas de gas, y v_{exp} es la velocidad de expansión. La masa promedio $\langle m_g \rangle$ se define mediante la expresión:

$$\langle m_g \rangle = \frac{\sum_i m_i x_i}{\sum_i x_i} \quad (5.8)$$

donde m_i y x_i son la masa y la abundancia de cada partícula. Si asumimos que la mayor parte del hidrógeno está en forma molecular y expresamos las abundancias x_i con respecto a H_2 , podemos restringir la suma a las partículas más abundantes, H_2 , He ($x_{\text{He}} = 0.17$; Asplund et al. 2005), y CO ($x_{\text{CO}} \sim 10^{-3}$), lo que resulta en una masa promedio $\langle m_g \rangle = 2.3$ unidades de masa atómica, valor que ha sido adoptado para evaluar la densidad de partículas a lo largo de la envoltura. Por simplicidad no consideramos el efecto de episodios de pérdida de masa periódicos, lo que da lugar a alteraciones bruscas de la densidad de partículas a lo largo del radio. No obstante, este tipo de estructuras en forma de capas se observan en la envoltura de IRC +10216 tanto para el polvo (Mauron & Huggins 2000) como para diversas moléculas en fase gas (Dinh-V-Trung & Lim 2008), y su incorporación en los modelos químicos y en los modelos de transporte de radiación puede afectar significativamente a la distribución radial de las moléculas (Millar & Cordiner 2009).

La aplicación de la Ec. 5.7 resulta en alteraciones bruscas de la densidad en la región de aceleración ($5-20 R_*$) debido a la variación escalonada de la velocidad de expansión (ver Fig. 5.4 y discusión sobre el campo de velocidades más adelante). En la región de la atmósfera estelar dinámica ($1.2-5 R_*$), en donde las ondas de choque extienden el material circunestelar, hemos asumido que la variación radial de la densidad no viene ya gobernada por la ley de continuidad sino por la ecuación propuesta por Cherchneff et al. (1992):

$$n(r) = n(r_0) \exp \left\{ - \frac{GM_* \langle m_g \rangle (1 - \gamma^2)}{kT_* R_*^\alpha r_0^{1-\alpha} (1 - \alpha)} \left[1 - \left(\frac{r_0}{r} \right)^{(1-\alpha)} \right] \right\} \quad (5.9)$$

donde G es la constante de gravitación universal, k es la constante de Boltzmann, M_* , R_* , T_* son la masa, radio, y temperatura efectiva de la estrella AGB central respectivamente, $\langle m_g \rangle$ es la masa promedio de las partículas de gas, r_0 es el radio donde termina la atmósfera estelar estática, α es el exponente de la ley de temperaturas que aparece en la Ec. 5.6, y el parámetro adimensional γ es igual a la relación entre la fuerza de las ondas de choque Δv y la velocidad de escape v_e . Para la región de la atmósfera estelar estática ($1-1.2 R_*$) la densidad varía exponencialmente con la posición radial de acuerdo a la ley de equilibrio hidrostático:

$$n(r) = n(R_*) \left(\frac{r}{R_*} \right)^\alpha \exp \left\{ - \frac{GM_* \langle m_g \rangle}{kT_* R_* (1 - \alpha)} \left[1 - \left(\frac{R_*}{r} \right)^{(1-\alpha)} \right] \right\} \quad (5.10)$$

donde los distintos parámetros han sido definidos tras introducir la Ec. 5.9.

En lo relativo al campo de velocidades, la mayor parte de la envoltura circunestelar de IRC +10216 se expande con una velocidad radial constante igual a 14.5 km s^{-1} (Cernicharo et al. 2000a). No obstante, en las regiones más internas de la envoltura existe un gradiente de velocidad ya que el gas es acelerado a medida que se aleja de la estrella hasta alcanzar la velocidad terminal de 14.5 km s^{-1} a una distancia de unos cuantos radios estelares. El campo de velocidades en esta región de aceleración ha sido considerado por diversos autores que han estudiado las regiones más

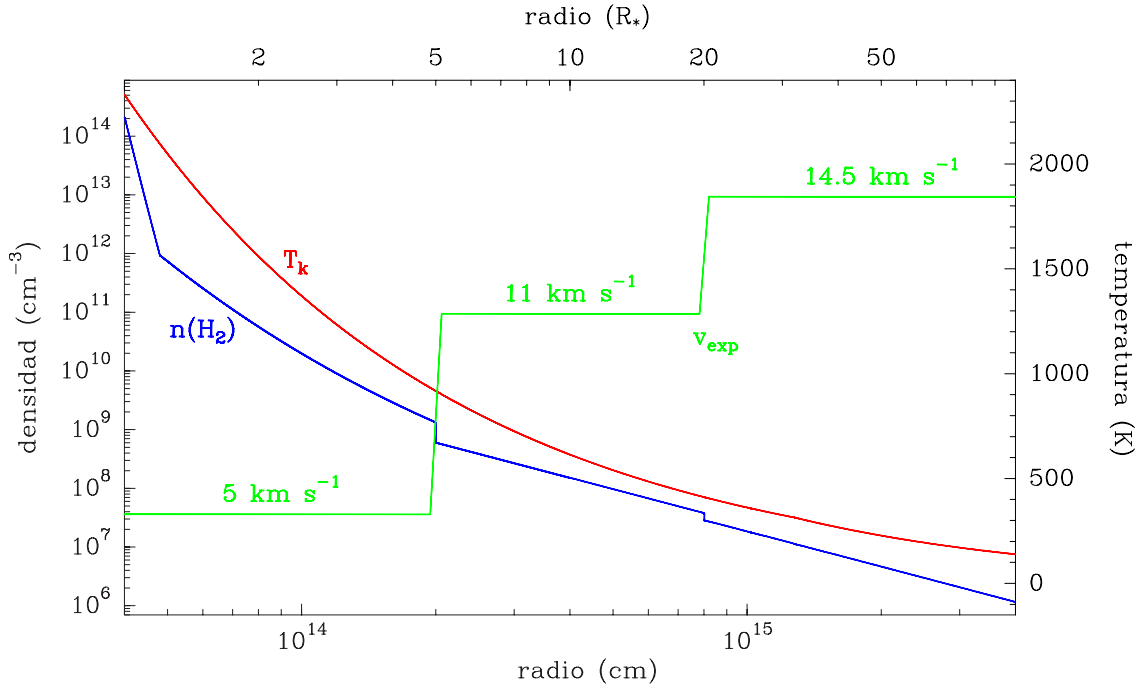


FIGURA 5.4: Densidad de partículas $n(\text{H}_2)$, temperatura cinética del gas T_k , y velocidad de expansión v_{exp} en función de la posición radial para el modelo físico de la envoltura interna de IRC +10216.

internas de la envoltura de IRC +10216 (Keady et al. 1988; Schöier et al. 2006a; Fonfría et al. 2008). En nuestro modelo hemos tomado el campo de velocidades derivado por Fonfría et al. (2008) en el que se considera la existencia de dos regímenes de aceleración distintos, uno que ocurre a $5 R_*$ en el que el gas incrementa su velocidad de expansión de 5 a 11 km s^{-1} y otro situado más lejos, a $20 R_*$, en donde el gas alcanza la velocidad terminal de 14.5 km s^{-1} .

La temperatura cinética del gas, la densidad de partículas, y la velocidad de expansión son magnitudes que intervienen tanto en los modelos químicos como en los modelos de transporte de radiación. En la Fig. 5.4 se muestran los perfiles radiales de estas magnitudes que han sido adoptados en nuestro modelo físico para la región interna de la envoltura de IRC +10216. Existen otros parámetros que aunque no intervienen en los modelos químicos sí lo hacen en los modelos de transporte de radiación. Uno de ellos es la velocidad local de microturbulencia Δv_{turb} , magnitud que junto con la velocidad térmica $\Delta v_{\text{kin},i}$ de una molécula i determina cuál es la anchura local de las líneas de esa especie Δv_i :

$$\Delta v_i = \sqrt{\Delta v_{\text{turb}}^2 + \Delta v_{\text{kin},i}^2}; \quad \Delta v_{\text{kin},i} = \sqrt{2kT/m_i} \quad (5.11)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura cinética, y m_i es la masa de la molécula i . La velocidad debida a procesos de microturbulencia es un parámetro difícil de determinar en envolturas circunestelares, ya que generalmente $\Delta v_{\text{turb}} \ll v_{\text{exp}}$ lo que implica que la anchura de las líneas está dominada por el movimiento macroscópico de expansión y no por procesos microscópicos como la microturbulencia. En general se suelen asumir valores de Δv_{turb} en torno a 1 km s^{-1} (Keady et al. 1988; Skinner et al. 1999; Schöier et al. 2006b), valor que nosotros hemos asumido igualmente para la mayor parte de la envoltura de IRC +10216. En las regiones más internas en que el gas se expande a velocidades moderadamente bajas, observaciones astronómicas en el infrarrojo, sensibles al material presente en estas zonas, indican que Δv_{turb} debe ser notablemente mayor de 1 km s^{-1} (Keady et al. 1988; Fonfría et al. 2008). Para la región entre 1 y $5 R_*$ hemos asumido que Δv_{turb} varía con el radio según una

ley de potencias de tal forma que toma un valor de 5 km s^{-1} a $1 R_*$ y de 1 km s^{-1} a $5 R_*$, de forma análoga a la variación propuesta por Keady et al. (1988).

Otro de los factores que pueden jugar un papel importante en la excitación de algunas moléculas es la presencia de polvo en la envoltura circunestelar. Los granos de polvo absorben eficazmente la radiación emitida por la estrella, lo que hace que se calienten y emitan de forma térmica radiación infrarroja que puede excitar modos de vibración de algunas moléculas. Los principales parámetros relativos al polvo que intervienen en los modelos de excitación molecular y transporte de radiación son su abundancia, tamaño, temperatura, y propiedades ópticas. La relación en masa entre gas y polvo se sitúa entre 160 y 700 de acuerdo a los diferentes modelos de la envoltura de IRC +10216 llevados a cabo en la literatura (ver Tabla 2.1). En nuestro caso utilizaremos un valor de $\left(\frac{\rho_g}{\rho_d}\right)$ igual a 200 para todas las regiones de la envoltura circunestelar externas al radio de condensación ($5 R_*$). En cuanto a la composición y propiedades del polvo, en nuestro modelo físico de IRC +10216 consideramos granos de polvo esféricos con un radio de $0.1 \mu\text{m}$ y constituidos por carbono amorfo (con una densidad interna de 2 g cm^{-3}). Las constantes ópticas (índices de refracción n y k) para este tipo de granos han sido tomadas de Suh (2000). La temperatura del polvo a lo largo de la envoltura se ha obtenido utilizando el código de transporte de radiación a través de nubes con polvo DUSTY⁶ (Ivezić & Elitzur 1997), mediante el cual es posible ajustar la distribución espectral de energía (SED) observada y derivar la temperatura de los granos de polvo en función del radio. El modelo considera los parámetros derivados por Schöier et al. (2006b), quienes llevan a cabo el ajuste a la distribución espectral de energía de IRC +10216 y obtienen como resultado una opacidad a $\lambda 10 \mu\text{m}$ igual 0.9, un radio de condensación de 1.7×10^{14} en el que la temperatura del polvo es 1200 K, y una temperatura efectiva de la estrella de 2000 K, para una distancia de 120 pc. Los valores de T_* y r_c obtenidos por Schöier et al. (2006b), sin ser exactamente iguales, están razonablemente de acuerdo con los que hemos adoptado en el modelo físico de la envoltura de IRC +10216.

Por último, en los modelos químicos interviene de forma muy importante el campo de radiación ultravioleta. En el caso de la envoltura circunestelar de IRC +10216, las magnitudes relevantes son la intensidad del campo de radiación ultravioleta interestelar en la región de la Galaxia en que se encuentra IRC +10216, así como la extinción de esa radiación a medida que ésta penetra en las regiones más internas de la envoltura. En nuestro modelo físico asumiremos que el campo ultravioleta interestelar es la mitad que el campo estándar de Draine (1978), i.e. $\chi = 0.5$, lo que sitúa la región de fotodisociación a $15\text{-}20''$ de la estrella central, de acuerdo con las observaciones interferométricas de varias moléculas. Por su parte, asumiremos que la extinción visual A_V de la radiación interestelar debida al material circunestelar es directamente proporcional a la columna de densidad en la dirección radial hacia el exterior, y corregiremos el valor obtenido por el cambio de geometría de esférica a plano-paralela según lo discutido en la Sec. 2.4.1, ya que las tasas de fotodisociación/ionización de que disponemos están calculadas para esta última geometría.

5.3 Análisis de la envoltura molecular interna de IRC +10216

En esta sección presentamos un análisis exhaustivo de la abundancia y condiciones de excitación de algunas de las moléculas formadas en la envoltura interna de IRC +10216 que han sido detectadas dentro del barrido espectral a $\lambda 3 \text{ mm}$. En concreto, nos ocuparemos de las moléculas CS, SiO, SiS, y de los halogenuros metálicos NaCl, KCl, AlCl, y AlF. Obviaremos el

⁶Ver la página web: <http://www.pa.uky.edu/~moshe/dusty/>

análisis de CO, investigado de forma extensiva por otros autores a partir de observaciones de un elevado número de transiciones de rotación (e.g. Crosas & Menten 1997; Groenewegen et al. 1998; Skinner et al. 1999; Ramstedt et al. 2008), mientras que en nuestro caso únicamente disponemos de dos transiciones observadas ($J=1-0$ y $J=2-1$). Tampoco presentamos aquí el análisis de HCN, molécula observada en numerosos estados de vibración (ver Tabla 5.1), y que posee una estructura de niveles de vibración bastante más compleja que la correspondiente a moléculas diatómicas, lo que dificulta la correcta modelización de sus condiciones de excitación. Un detallado análisis de la abundancia y condiciones de excitación de HCN en la envoltura interna de IRC +10216 puede encontrarse en Cernicharo et al. (1996, 1999a), así como en el reciente estudio realizado por Fonfría et al. (2008) a partir de la modelización de numerosas líneas de rotación-vibración observadas en el rango infrarrojo medio. El análisis de la abundancia y condiciones de excitación de HCN y de NaCN a partir de las líneas observadas en el rango milimétrico queda, no obstante, como tarea pendiente para el futuro. Conviene aclarar que aunque las moléculas tratadas en esta sección se forman en las regiones más internas de la envoltura circunestelar, su presencia no se limita a estas zonas sino que para algunas la distribución se extiende hasta regiones muy externas de la envoltura.

El análisis de la abundancia y condiciones de excitación de las moléculas estudiadas se ha llevado a cabo utilizando modelos de excitación molecular y transporte de radiación mediante los cuales es posible reproducir las líneas observadas con el telescopio IRAM 30-m. La construcción de este tipo de modelos para una especie dada requiere conocer cuáles son las condiciones físicas y la abundancia de la molécula a lo largo de la envoltura. En nuestro caso hemos asumido como válido el modelo físico de la envoltura detallado en la sección anterior. La abundancia de las distintas moléculas es a priori desconocida de modo que se han utilizado distintos valores hasta lograr reproducir de la mejor forma posible las líneas observadas. Dado que a lo largo de la envoltura las moléculas están expuestas a diversos procesos físicos y químicos que afectan a su abundancia resulta conveniente utilizar algún tipo de perfil radial de abundancia que de cuenta de estas variaciones en lugar de un valor constante a lo largo de toda la envoltura. Una manera de proceder es utilizar algún tipo de función analítica para expresar la abundancia relativa x en función del radio r . Así, en el caso de moléculas formadas en la envoltura interna resulta adecuado utilizar la siguiente expresión (e.g. Schöier et al. 2006a; Milam et al. 2008):

$$x = x_0 \exp \left\{ - \left(\frac{r}{r_e} \right)^2 \right\} \quad (5.12)$$

donde x_0 es la abundancia relativa en las regiones más internas y r_e es el radio en que la abundancia ha caído en un factor e con respecto a x_0 . La Ec. (5.12) se utiliza generalmente para dar cuenta de la disminución de la abundancia debido a la fotodisociación de las moléculas por el campo ultravioleta interestelar. En nuestro caso, sin embargo, hemos obtenido el perfil radial de la abundancia de las distintas moléculas a partir de un modelo químico muy sencillo, en el que se considera que cada especie i está presente en las regiones más internas con una abundancia relativa a H_2 igual a $x_{0,i}$ y que en su viaje hacia el exterior de la envoltura circunestelar puede disminuir su abundancia debido a dos procesos: (a) condensación sobre la superficie de los granos de polvo, la cual tiene lugar a partir del radio de condensación del polvo, y (b) fotodisociación por el campo ultravioleta interestelar, lo cual ocurre a mayores distancias, típicamente $> 10^{16}$ cm. La tasa de adsorción $k_{\text{ads},i}$ de una molécula i sobre un grano de polvo viene dada por la expresión:

$$k_{\text{ads},i} = S_i \pi a_{\text{d}}^2 \langle v_i \rangle n_{\text{d}} \quad (5.13)$$

donde S_i es el coeficiente de pegado (*sticking coefficient*), πa_{d}^2 es la sección geométrica de los

granos de polvo, $\langle v_i \rangle$ es la velocidad media de las partículas de i , y n_d es la densidad de granos de polvo. Por su parte, la tasa de fotodisociación Γ_i de una molécula i viene expresada en función de la extinción visual A_V mediante la ecuación:

$$\Gamma_i = \chi \alpha_i \exp(-\gamma_i A_V) \quad (5.14)$$

donde χ es la intensidad del campo de radiación ultravioleta relativa al campo estándar de Draine (1978), α_i es la tasa de fotodisociación de i en un medio completamente expuesto al campo UV, y γ_i es un coeficiente que da cuenta de la mayor extinción en el rango ultravioleta comparado al rango del visible. Así, el perfil radial de la abundancia de las distintas especies i depende de los parámetros $x_{0,i}$, S_i , α_i , y γ_i .

En general, para todas las moléculas analizadas el *modus operandi* ha consistido en encontrar el perfil radial de abundancia más sencillo posible que sea capaz de reproducir la intensidad y perfil de las líneas observadas de manera satisfactoria, en lugar de un perfil de abundancia muy elaborado. Así, para cada una de las especies i en un principio hemos supuesto que la abundancia $x_{0,i}$ permanece constante a lo largo de la envoltura interna (i.e. $S_i = 0$). No obstante, para algunas especies (especialmente aquellas observadas en estados de vibración excitados) ha sido necesario aumentar la abundancia en las zonas más internas, en cuyo caso hemos variado los parámetros $x_{0,i}$ y S_i , hasta lograr reproducir las líneas observadas de forma aceptable. Dado que las zonas internas de envolturas circunestelares son regiones realmente complejas en las que tienen lugar multitud de procesos físicos y químicos, el valor de S_i obtenido no debe interpretarse como el valor auténtico del coeficiente de pegado para la molécula i , sino que simplemente es el valor que para el modelo físico utilizado mejor ajusta a las observaciones de IRC +10216. Los coeficientes de fotodisociación α_i y γ_i han sido tomados de la literatura para CS, SiO, y NaCl (van Dishoeck et al. 2006), mientras que para SiS, KCl, AlCl, y AlF se han asumido valores razonables. Los valores utilizados para todos estos parámetros figuran en la Tabla 5.5.

Una vez establecidas las condiciones físicas y la abundancia de las distintas moléculas a lo largo de la envoltura circunestelar, se han construido modelos de transporte de radiación basados en el formalismo LVG (LVG; *Large Velocity Gradient*). Para ello se ha dividido la envoltura en varias capas, típicamente 100, cada una de ellas con unas condiciones físicas y una abundancia constante, y se han resuelto las ecuaciones de equilibrio estadístico en cada una de ellas. En todos los casos hemos considerado tanto la radiación de continuo proveniente de la estrella AGB central (la cual hemos aproximado como un cuerpo negro con una temperatura efectiva de 2330 K), como el efecto de los granos de polvo en el transporte de la radiación. También se han realizado modelos de transporte de radiación basados en el método de Monte Carlo para cerciorarnos de la veracidad de la abundancia determinada para moléculas con líneas ópticamente espesas.

Con objeto de aportar algo más de luz sobre la química que tiene lugar en las regiones internas de la envoltura de IRC +10216 también hemos construido un modelo de equilibrio químico que permite predecir las abundancias moleculares, las cuales pueden ser comparadas con las abundancias derivadas a partir de las líneas observadas y los modelos de transporte de radiación. Para ello hemos utilizado el perfil radial de densidad de partículas y de temperatura descritos en la Sec. 5.2 y hemos asumido que las abundancias elementales son iguales a los valores solares (Asplund et al. 2005), excepto para el carbono cuya abundancia es tal que la relación $[C]/[O]$ es igual a 1.5. En los cálculos se han incluido 24 elementos químicos diferentes y 259 moléculas para las cuales las constantes de equilibrio de disociación K_p se han calculado a partir de propiedades termodinámicas tomadas de diversas fuentes. Así, para algunas moléculas

las constantes de disociación K_p se han calculado según la Ec. 3.8 a partir de las funciones de partición $Z(T)$ compiladas por Sauval & Tatum (1984) y Irwin (1988) y a partir de las energías de disociación D_0° recogidas en diversas fuentes de la literatura, principalmente de las tablas termoquímicas de NIST-JANAF (Chase 1998). Para otras moléculas, las constantes de disociación K_p se han calculado directamente a partir de las propiedades termodinámicas, e.g. energía libre de Gibbs de formación estándar $\Delta G_f^0(T)$, obtenidas de las tablas de NIST-JANAF y de los datos compilados en McBride et al. (2002) o Burcat & Ruscic (2005). Para algunas especies (PH, PH₃, PN, SH, S₂O, NS, y PS) los datos termodinámicos que figuran en las tablas de NIST-JANAF son incorrectos, en cuyo caso se han calculado las constantes K_p a partir de los datos revisados por Lodders (1999, 2004).

A continuación detallamos el análisis realizado para cada las moléculas CS, SiO, SiS, NaCl, KCl, AlCl, y AlF.

5.3.1 Monosulfuros y monóxidos (CS, SiO, y SiS)

Obviamente, para poder llevar a cabo un modelo de transporte de radiación resulta indispensable conocer unas cuantas propiedades fundamentales de la molécula a estudiar. Por una parte las propiedades espectroscópicas, i.e. las energías de los distintos niveles y la fuerza de línea o el coeficiente de Einstein de emisión espontánea de las transiciones radiativas permitidas entre los niveles considerados, y por otra parte los coeficientes de colisión con H₂ y con He, los cuales gobiernan las transiciones promovidas por colisiones inelásticas con las partículas más abundantes.

Para la molécula CS hemos considerado los 50 niveles de rotación más bajos en energía de los 4 primeros estados de vibración. El nivel $v=0$ $J=49$ tiene una energía $E/k = 2870$ K mientras que para el nivel más alto en energía considerado ($v=3$ $J=49$) E/k es igual a 8240 K. La inclusión de estados de vibración excitados responde, por una parte, a que el efecto de bombeo por absorción de fotones infrarrojos a estos estados es un importante mecanismo de excitación para muchas moléculas en la envoltura circunestelar de IRC +10216, lo que afecta a las poblaciones de los niveles de rotación del estado de vibración fundamental y en definitiva a la emisión de las transiciones de rotación correspondientes, y por otra parte a que en el caso de CS se han observado líneas de rotación pura en los estados de vibración $v=0, 1, 2, 3$, las cuales pretendemos reproducir con el modelo de transporte de radiación. Las energías de los niveles incluidos se han calculado a partir de los coeficientes de Dunham derivados por Müller et al (2005). Los coeficientes de Einstein de las transiciones de rotación pura se han calculado a partir del momento dipolar eléctrico permanente propio de cada estado de vibración: $\mu_{v=0} = 1.958$ D, $\mu_{v=1} = 1.936$ D (Winnewiser & Cook 1968), $\mu_{v=2} = 1.914$ D (CDMS⁷), $\mu_{v=3} = 1.855$ D (López Piñeiro & Tipping 1987). Para las transiciones de rotación-vibración los coeficientes de Einstein se han obtenido a partir de los valores calculados por Chandra et al. (1995) para la transición P(1) de cada banda de vibración (ver e.g. Tipping & Chackerian 1981; Huré & Roueff 1996). Los coeficientes de excitación de CS a través de colisiones inelásticas con átomos de He han sido calculados por Lique et al. (2006) para transiciones entre los 31 primeros niveles de rotación del estado de vibración fundamental, y para un rango de temperaturas entre 10 y 300 K. Además, Lique & Spielfiedel (2007) han calculado, a un menor nivel de teoría, los coeficientes de excitación de rotación pura y de rotación-vibración entre los 38 primeros niveles de rotación de los estados de vibración $v=0, 1$, y 2, para un rango de temperaturas entre 300 y 1500 K. Para transiciones de rotación pura, dentro de cualquier estado de vibración,

⁷Ver página web <http://www.astro.uni-koeln.de/site/vorhersagen/>

y temperaturas < 300 K hemos adoptado los coeficientes de colisión $\gamma_{i \rightarrow j}$ de des-excitación ($i > j$) calculados por Lique et al. (2006), mientras que para temperaturas > 300 K hemos tomado los valores calculados por Lique & Spielfiedel (2007). De esta última referencia se han tomado igualmente los coeficientes de colisión para transiciones de rotación-vibración, i.e. entre niveles pertenecientes a estados de vibración distintos, sin llevar a cabo una extrapolación para temperaturas fuera del rango calculado, i.e. $\gamma(<300 \text{ K}) = \gamma(300 \text{ K})$ y $\gamma(>1500 \text{ K}) = \gamma(1500 \text{ K})$. Los coeficientes de colisión $\gamma_{i \rightarrow j}$ para transiciones de excitación ($i < j$) han sido calculados mediante balance detallado para asegurar que en el límite de alta densidad de partículas los niveles de encuentran termalizados de acuerdo a la ecuación de Boltzmann. Los coeficientes análogos para colisiones con H_2 han sido calculados multiplicando los anteriores por 1.38 (la raíz cuadrada de la relación entre las masas reducidas de los sistemas He-CS y H_2 -CS). Para obtener los coeficientes de colisión hasta los niveles $J=49$ de cada estado de vibración hemos utilizado la aproximación súbita de orden infinito (IOS; *Infinite Order Sudden*).

En el caso de SiO hemos considerado los 50 primeros niveles de rotación de los estados de vibración $v=0, 1$, dado que para esta molécula únicamente se han observado líneas hasta el estado $v=1$. La inclusión de estados de vibración superiores en energía no afecta de forma significativa a los perfiles de las líneas $v=0$ y $v=1$ ni a la abundancia de SiO derivada. La energía de los distintos niveles se ha calculado a partir de los coeficientes de Dunham determinados por Sanz et al. (2003). Los momentos dipolares para transiciones de rotación pura, $\mu_{(v=0)} = 3.0982$ D, $\mu_{(v=1)} = 3.1178$ D, se han tomado de Raymonda et al. (1970), mientras que los coeficientes de Einstein para las transiciones de rotación-vibración se han obtenido a partir del valor para la transición $v=1-0$ P(1) calculado por Drira et al. (1997). Como coeficientes de colisión para transiciones de rotación pura hemos utilizado los coeficientes de des-excitación calculados por Dayou & Balança (2006) para temperaturas entre 10 y 300 K y para transiciones entre los 20 niveles de rotación más bajos en energía de SiO. Para temperaturas superiores a 300 K y para transiciones de rotación-vibración hemos adoptado los coeficientes de colisión utilizados para CS. La extensión a niveles de rotación superiores, hasta $J=49$, se ha realizado bajo la aproximación IOS.

Por último, para SiS hemos considerado los 70 niveles de rotación más bajos en energía de los cinco primeros estados de vibración, $v=0, 1, 2, 3$, y 4, ya que para esta molécula se han observado líneas de rotación en todos estos estados de vibración. La energía de los distintos niveles se ha calculado a partir de los coeficientes de Dunham determinados por Müller et al (2007). El nivel $v=0$ $J=69$ tiene una energía $E/k = 2100$ K sobre el nivel fundamental. Los coeficientes de Einstein para transiciones de rotación pura dentro del estado de vibración fundamental se han calculado a partir del momento dipolar eléctrico permanente (1.735 D; Müller et al 2007). Para transiciones de rotación pura dentro de estados de vibración excitados y transiciones de rotación-vibración los coeficientes de Einstein se han calculado a partir de los momentos dipolares derivados por López Piñeiro et al. (1987). En lo que respecta a los coeficientes de colisión, Vincent et al. (2007) han calculado recientemente los coeficientes para transiciones inducidas por colisiones con He entre los 26 primeros niveles de rotación del estado de vibración fundamental de SiS, para temperaturas entre 10 y 200 K. Para transiciones de rotación pura hemos adoptado los coeficientes de des-excitación calculados por Vincent et al. (2007), multiplicados por un factor 1.39 para colisiones con H_2 , y hemos utilizado una extrapolación lineal ($\log \gamma - \text{temperatura}$) aunque únicamente hasta 300 K, temperatura a partir de la cual hemos utilizado los coeficientes de colisión utilizados para CS. Como coeficientes de colisión para transiciones de rotación-vibración hemos tomado igualmente los valores usados para CS. Al igual que en los casos de CS y SiO la extensión a niveles de rotación superiores se ha realizado bajo la

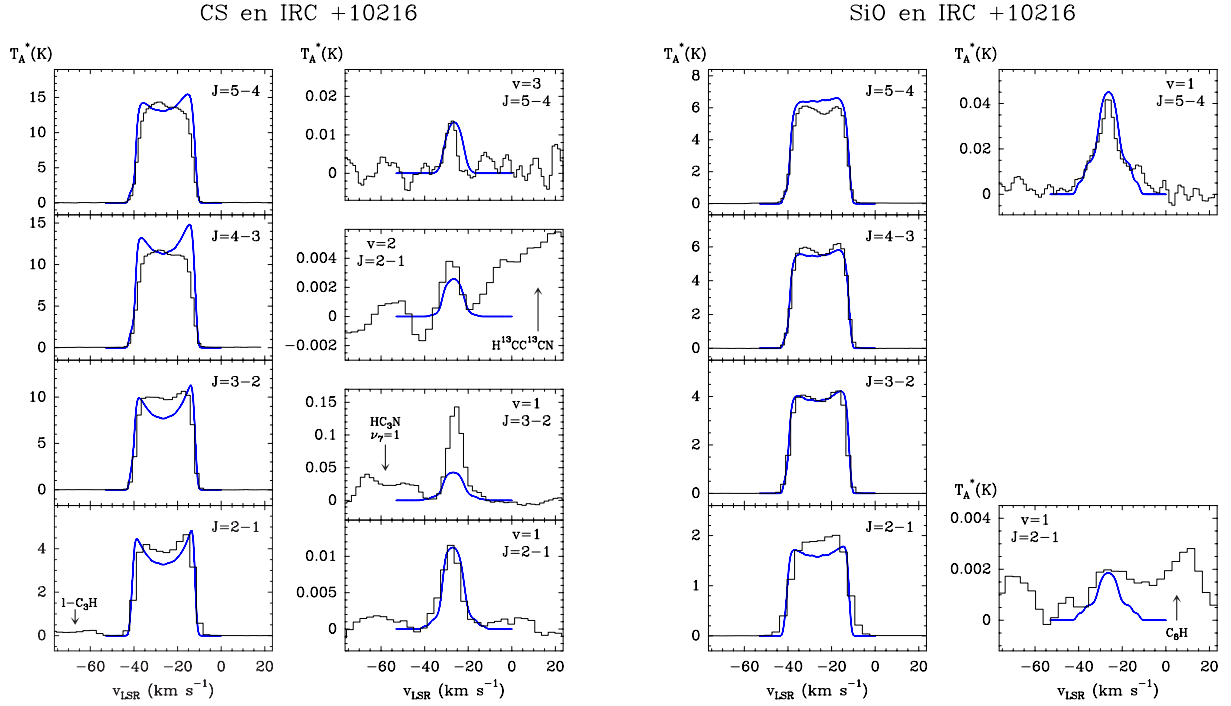


FIGURA 5.5: Líneas de rotación de CS (izquierda) y de SiO (derecha) en IRC +10216. Las observaciones realizadas con el telescopio IRAM 30-m se muestran en forma de histograma negro mientras que los perfiles de línea obtenidos con el modelo de transporte de radiación basado en el método LVG se muestran en forma de línea continua azul.

aproximación IOS. Esta aproximación es especialmente incierta en el caso de SiS ya que el rango de niveles tratado en el modelo, hasta $J=69$, excede por mucho al rango calculado, hasta $J=26$. No obstante, esta incertidumbre no debería afectar a las abundancias derivadas para CS, SiO, y SiS en la envoltura externa (x_{16} en la Tabla 5.5), ya que éstas vienen principalmente dadas por las líneas de rotación de bajo J del estado $v=0$ observadas, cuya emisión se origina en las regiones externas y frías (< 100 K) de la envoltura.

En la parte izquierda de la Fig. 5.5 se muestran las líneas de CS observadas en IRC +10216: las cuatro transiciones de rotación en el estado $v=0$ que pueden ser observadas con el telescopio IRAM 30-m, las transiciones $J=2-1$ y $3-2$ en el estado $v=1$, la $J=2-1$ del estado $v=2$, y la $J=5-4$ del estado $v=3$. Dado que los niveles involucrados en las transiciones observadas abarcan un amplio rango de energías, desde $E_{\text{up}}/k = 2.3$ K para el nivel $v=0$ $J=1$ hasta $E_{\text{up}}/k = 5470$ K para el nivel $v=3$ $J=5$, es posible obtener información sobre la abundancia de CS en las distintas regiones de la envoltura en donde se origina la emisión de las distintas líneas observadas. Así, las líneas del estado de vibración fundamental trazan el material más frío de la envoltura externa ($r \gtrsim 10^{15}$ cm) mientras que las líneas de estados de vibración excitados trazan el material más caliente y cercano a la estrella de la envoltura interna ($r \lesssim 10^{15}$ cm). Las anchuras de línea observadas proporcionan evidencias a este respecto. Así, las líneas correspondientes a estados de vibración excitados son bastante más estrechas que las líneas del estado de vibración fundamental, lo que implica que la emisión de las primeras se origina en las regiones de la envoltura más internas en que el gas aún no ha sido acelerado hasta alcanzar la velocidad terminal de expansión. La intensidad y el perfil de las líneas del estado de vibración fundamental observadas puede reproducirse de forma razonable mediante un modelo de transporte de radiación LVG con una abundancia de CS relativa a H_2 de 5×10^{-7} , aunque manteniendo esta abundancia hasta la fotosfera de la estrella AGB la intensidad de las líneas

de los estados de vibración excitados resulta infraestimada. Esto implica que la abundancia de CS en las zonas internas de la envoltura, en donde se origina la mayor parte de la emisión de estas líneas, debe ser ligeramente mayor. En el modelo final hemos adoptado una abundancia de 10^{-6} en la región interna al radio de condensación ($5 R_*$), a partir del cual la abundancia de CS disminuye debido a la condensación sobre los granos de polvo hasta alcanzar un valor de 5.0×10^{-7} a una distancia de 10^{16} cm. Los parámetros relativos a este perfil de abundancia (ver Fig. 5.6) se encuentran recogidos en la Tabla 5.5, mientras que los perfiles de línea obtenidos con este modelo se muestran en azul en la parte izquierda de la Fig. 5.5.

En esta última figura se aprecia como para la transición $J=3-2$ en el estado de vibración $v=1$ la intensidad de la línea observada es notablemente mayor que la que predice el modelo. Esta línea sufre muy probablemente una amplificación por efecto máser, de acuerdo a las observaciones de alta resolución espectral llevadas a cabo por Highberger et al. (2000). Estos autores sugieren que la inversión de poblaciones entre los niveles $J=3$ y $J=2$ del estado $v=1$, necesaria para producir la emisión máser, puede originarse por un mecanismo en que el bombeo infrarrojo al estado $v=1$ y posterior cascada radiativa desde niveles de rotación con alto J hace que el nivel $v=1$ $J=3$ se pueble con una tasa superior a la que es capaz de despoblarse mediante emisión espontánea. Sin embargo, nuestro modelo de transporte de radiación, a pesar de incluir este efecto de excitación $v=0 \rightarrow 1$ por absorción de radiación a λ 8 μm , no explica de forma natural la existencia de amplificación de tipo máser para esta línea de CS, al menos en el rango de parámetros cubierto por el modelo que hemos utilizado. Parece lógico suponer que la emisión máser en la línea $v=1$ $J=3-2$ debe originarse en las regiones más internas de la envoltura en donde la excitación al estado de vibración $v=1$ es más importante. El mecanismo de formación del máser, no obstante, permanece por el momento desconocido. Una posibilidad es que la molécula de CS se comporte en envolturas circunestelares ricas en carbono de forma análoga a como lo hace el monóxido de silicio (SiO) en envolturas ricas en oxígeno, en donde SiO muestra emisión máser para líneas de rotación consecutivas en J dentro de los estados de vibración $v=1$ y $v=2$ (e.g. Pardo et al. 2004). El mecanismo de formación de este tipo de emisión máser reside en el incremento del tiempo de vida de atrapamiento radiativo $(A/\tau)_{v \rightarrow v-1}$ con J para transiciones $v \rightarrow v-1$ cuando éstas son ópticamente espesas (Kwan & Scoville 1974; Bujarrabal & Nguyen-Q-Rieu 1981). Ciertamente ambas moléculas son similares desde un punto de vista espectroscópico y tanto CS como SiO tienen una abundancia de 10^{-6} - 10^{-5} respecto a H_2 en las regiones internas de envolturas ricas en carbono y de envolturas ricas en oxígeno, respectivamente. No obstante, el hecho de que únicamente se haya observado emisión máser en la transición $v=1$ $J=3-2$ y no en las adyacentes en J del estado $v=1$ (Highberger et al. 2000) apunta hacia un mecanismo diferente como por ejemplo el solapamiento de líneas de rotación-vibración de CS con transiciones de otras especies abundantes (e.g. SiO), mecanismo que explica la emisión máser de ciertas líneas de rotación de ^{29}SiO , de ^{30}SiO , y de SiO en los estados de vibración $v=3$ y $v=4$ en envolturas ricas en oxígeno (González-Alfonso & Cernicharo 1997), y probablemente de líneas de SiS en su estado de vibración fundamental en IRC +10216 (Fonfría et al. 2006; ver más adelante en esta sección).

Resulta ilustrativo comparar la abundancia de CS derivada con las estimaciones que otros autores han realizado. En lo que respecta a las regiones más internas de la envoltura, Keady & Ridgway (1993) derivan, a partir de observaciones de líneas de rotación-vibración en el rango infrarrojo, una abundancia de CS relativa a H_2 de 4×10^{-6} en la región interna a $17 R_*$, y un factor 4 menor para las zonas externas a este radio. Por su parte, Highberger et al. (2000) estiman una abundancia relativa a H_2 tan elevada como $3-7 \times 10^{-5}$ a $\sim 14 R_*$ a partir de la observación de líneas de rotación de CS en estados de vibración excitados y en base a argumentos

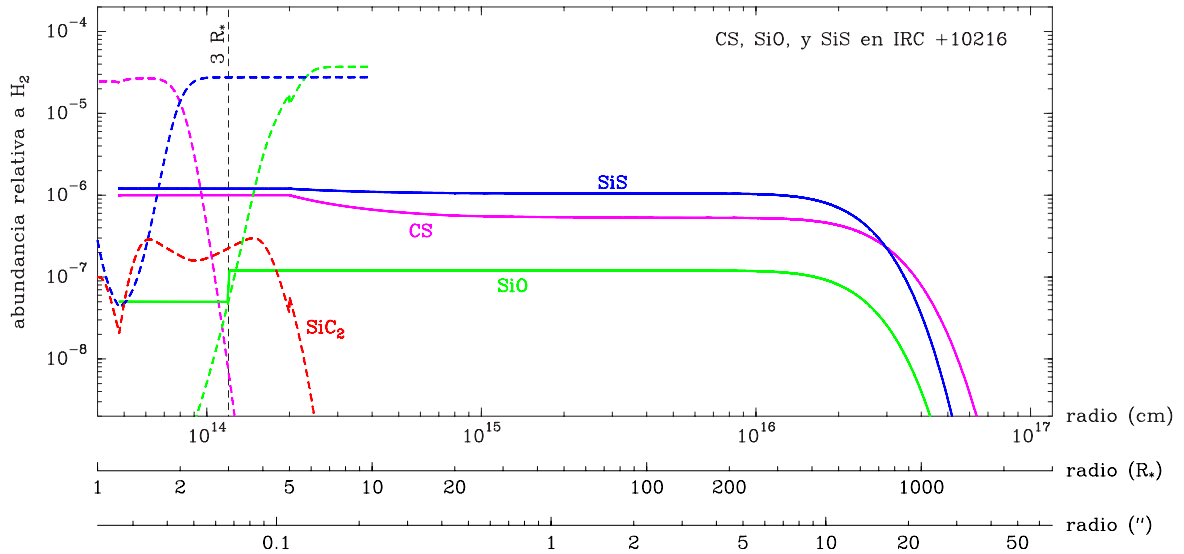


FIGURA 5.6: Abundancias de CS, SiO, y SiS a lo largo de la envoltura de IRC +10216. Las líneas continuas corresponden a los perfiles radiales de abundancia determinados a través de los modelos de transporte de radiación, mientras que las líneas discontinuas corresponden a las abundancias calculadas en equilibrio químico para las regiones más internas de la envoltura. En la figura se señala la posición del radio a partir del cual dejan de ser válidos los cálculos de equilibrio químico se encuentra señalado ($\sim 3 R_*$). La línea discontinua roja corresponde a la abundancia calculada en equilibrio químico para SiC₂.

relacionados con columnas de densidad y temperaturas de vibración promedio. De acuerdo a nuestro modelo de transporte de radiación y a las observaciones de CS de que disponemos, una abundancia de CS mayor de 10^{-5} únicamente puede darse en una región poco extensa, e.g. desde la fotosfera hasta no más de $1.5\text{-}2.0 R_*$, ya que de otra manera la intensidad de las líneas de rotación en estados $v > 0$ sería notablemente mayor que la observada. La abundancia determinada para la región interna, 10^{-6} para $r < 5 R_*$, está razonablemente de acuerdo con el valor esperado en equilibrio químico (ver línea discontinua de color magenta en Fig. 5.6). En general, los cálculos de equilibrio químico proporcionan una buena estimación de las abundancias para las regiones más internas de la envoltura, $\lesssim 3 R_*$. A partir de este radio la densidad y la temperatura disminuyen de tal modo que las reacciones químicas se vuelven muy lentas en comparación con el tiempo dinámico de la envoltura, y las abundancias moleculares quedan "congeladas" a los valores de las zonas más internas (e.g. Agúndez & Cernicharo 2006). Así, únicamente las abundancias calculadas en equilibrio químico para $\lesssim 3 R_*$ pueden considerarse como representativas de la envoltura interna de IRC +10216. De hecho, según el modelo de cinética química utilizado para la envoltura interna de IRC +10216 en Agúndez & Cernicharo (2006), en concreto el modelo de alta densidad MH, la abundancia de CS disminuye a medida que el gas se expande y se aleja de la estrella hasta quedar "congelada" a un valor de 3×10^{-7} a partir de $\sim 2.5 R_*$. El modelo químico construido por Willacy & Cherchneff (1998) en que se incluye el efecto de las ondas de choque en la química predice abundancias similares, $2\text{-}6 \times 10^{-7}$ en la región $2.7\text{-}5.0 R_*$. Nuestras estimaciones de la abundancia de CS en la envoltura interna están de acuerdo con el valor derivado por Keady & Ridgway (1993), aunque no con los resultados de Highberger et al. (2000), quienes estiman una abundancia demasiado elevada sobre una región demasiado extensa. En lo que respecta a las regiones externas de la envoltura la abundancia derivada, 5×10^{-7} , es del mismo orden que el valor estimado por Henkel et al. (1985), 1.2×10^{-7} , e igualmente está de acuerdo con el resultado obtenido por Young et al. (2004), quienes estiman que la abundancia de CS en la región interna a $1''$ debe ser mayor que $\sim 3.4 \times 10^{-9}$.

TABLA 5.5: Abundancias derivadas para moléculas formadas en la envoltura interna.

Molécula	Abundancias		S^c	Coeficientes de fotodisociación		Ref.
	x_0^a	x_{16}^b		α	γ	
CS	1.0×10^{-6}	5.0×10^{-7}	0.08	9.8×10^{-10}	2.43	(1)
SiO	5.0×10^{-8d}	1.2×10^{-7}	0.00	1.6×10^{-9}	2.28	(1)
SiS	1.2×10^{-6}	1.0×10^{-6}	0.02	1.6×10^{-9}	2.28	(2)
NaCl	1.0×10^{-9}	1.0×10^{-9}	0.00	3.8×10^{-9}	0.90	(3)
KCl	5.0×10^{-10}	2.5×10^{-10}	0.10	3.8×10^{-9}	0.90	(4)
AlCl	3.5×10^{-8}	3.5×10^{-8}	0.00	3.8×10^{-9}	0.90	(4)
AlF	7.5×10^{-9}	7.5×10^{-9}	0.00	1.0×10^{-9}	1.70	(5)

^a x_0 es la abundancia relativa a H_2 en la región interna al radio de condensación, i.e. para $r < 5 R_*$. ^b x_{16} es la abundancia relativa a H_2 con que la molécula entra en la envoltura externa. De forma rigurosa es la abundancia en $r = 10^{16}$ cm excepto para NaCl, KCl, y AlCl, especies que se fotodisocian muy rápidamente, y para las que hemos tomado la abundancia en $r = 5 \times 10^{15}$ cm. ^c S es el coeficiente de pegado. ^d La abundancia de SiO es 5×10^{-8} en la región interna a $3 R_*$ y 1.2×10^{-7} a partir de este radio.

Referencias: (1) van Dishoeck et al. (2006); (2) se han asumido los mismos valores que los de SiO; (3) van Dishoeck (1998); (4) se han asumido los mismos valores que los de NaCl; (5) estimación.

La excitación de los distintos niveles de energía de CS en IRC +10216 está en gran parte gobernada por procesos de colisión, aunque también juega un papel importante la absorción de fotones infrarrojos emitidos por la estrella AGB central y por el polvo circunestelar de las regiones más internas y calientes. Así, el bombeo $v=0 \rightarrow 1$ por absorción de radiación a $\lambda 8 \mu m$ influye de manera importante en las poblaciones de los niveles de rotación del estado de vibración fundamental, y afecta por lo tanto a la determinación de la abundancia de CS en las regiones externas de la envoltura, la cual se vería sobreestimada en un factor ~ 1.5 de no incluir el campo de radiación infrarrojo. El bombeo infrarrojo determina además las poblaciones de los niveles de vibración excitados y permite que niveles tan altos en energía como los correspondientes al estado de vibración $v=3$ se encuentren poblados de forma apreciable y den lugar a emisión en líneas como la $v=3 J=5-4$, que de otra manera no sería detectable. La inclusión de estados de vibración excitados y del campo de radiación infrarrojo es por tanto necesaria para poder determinar de forma precisa la abundancia de CS, tanto en la envoltura interna como en la envoltura externa de IRC +10216.

En el caso de SiO disponemos de observaciones de varias transiciones de rotación en el estado de vibración fundamental, desde $J=2-1$ hasta $J=5-4$, así como de un par de transiciones en el primer estado de vibración excitado, $J=2-1$ y $J=5-4$ (ver parte derecha de Fig. 5.5). Según el modelo de transporte de radiación, adoptando una abundancia de SiO con respecto a H_2 de 1.2×10^{-7} es posible reproducir razonablemente bien las líneas del estado de vibración fundamental observadas. No obstante, manteniendo esta abundancia hasta la fotosfera de la estrella las líneas del estado $v=1$ resultan más intensas que lo observado, de modo que es necesario rebajar la abundancia de SiO a 5×10^{-8} en la región interna a $3 R_*$. Con esta distribución radial de abundancia (ver Fig. 5.6 y parámetros en Tabla 5.5) los perfiles de línea calculados muestran un buen acuerdo con las observaciones (ver parte derecha de la Fig. 5.5). Los resultados obtenidos están en sintonía con distintas estimaciones previas de la abundancia de SiO en la envoltura de IRC +10216. El trabajo previo más completo sobre este tema ha sido llevado a cabo por Schöier et al. (2006a), quienes han estudiado la distribución y abundancia de SiO en la envoltura de IRC +10216 a partir de la observación de las líneas de rotación de SiO en su estado de vibración fundamental $J=2,1$ 3-2, y 5-4, de observaciones interferométricas

de esta última línea, y de varias líneas de rotación-vibración correspondientes a la banda de vibración fundamental a λ 8 μm . Estos autores derivan una abundancia de SiO relativa a H_2 de 3×10^{-8} desde la fotosfera hasta un radio de 1.7×10^{14} cm, una componente de alta abundancia (1.5×10^{-6}) en la región intermedia entre 1.7×10^{14} y 4.5×10^{14} cm, y a partir de este último radio una abundancia de 1.7×10^{-7} , la cual se mantiene constante hasta regiones más externas, a $2-3 \times 10^{16}$ cm, en donde comienza a disminuir debido a la fotodisociación. Este perfil tan elaborado para las regiones internas responde a la necesidad de reproducir las transiciones de rotación-vibración en el rango infrarrojo medio. Previamente, Keady & Ridgway (1993) encontraron igualmente que para reproducir estas líneas a λ 8 μm era necesario adoptar una abundancia de SiO relativamente elevada, de 8×10^{-7} , en las regiones internas de la envoltura. En nuestro caso disponemos de observaciones de un par de líneas de SiO en el estado $v=1$, lo que en cierta medida permite restringir la abundancia de SiO en las regiones internas. De acuerdo a nuestros cálculos y observaciones no encontramos necesario adoptar una componente de alta abundancia ($\sim 10^{-6}$), lo que en gran parte es debido a las diferencias en la estructura física de la envoltura utilizada aquí y la adoptada por Keady & Ridgway (1993) y Schöier et al. (2006a). En concreto, estos autores asumen que la ley de continuidad, i.e. $n \propto 1/(v_{\text{exp}} r^2)$ según la Ec. (5.7), es válida hasta la fotosfera de la estrella mientras que nosotros utilizamos un perfil radial de la densidad de partículas de tipo exponencial para las regiones internas al radio de condensación ($5 R_*$) dado por la Ec. (5.9), más adecuado para la región de la atmósfera estelar dinámica. Así, en nuestro modelo físico las densidades de partículas son mayores en las regiones internas de la envoltura que en los modelos de estos otros autores (comparar e.g. la Fig. 5.4 con la Fig. 8 de Schöier et al. 2006a), lo que compensa la menor abundancia utilizada. Por último, cabe mencionar que la abundancia derivada para la envoltura externa está de acuerdo con el valor obtenido por Johansson et al. (1984), 2×10^{-7} , a partir de la observación de la línea $v=0$ $J=2-1$ de SiO.

Resulta ilustrativo comparar la abundancia de SiO obtenida con las predicciones de modelos químicos. En primer lugar, los cálculos de equilibrio químico predicen que la abundancia de SiO aumenta notablemente a medida que nos alejamos de la estrella, desde $\sim 10^{-9}$ en las inmediaciones de la fotosfera hasta $\sim 3-4 \times 10^{-5}$ a partir de $\sim 6 R_*$ (ver línea verde discontinua en la Fig. 5.6). No obstante, la región de validez del equilibrio químico se restringe a la zona interna a $\sim 3 R_*$, radio en que la abundancia de equilibrio de SiO es 5×10^{-8} , i.e. muy próxima al valor derivado mediante el modelo de transporte de radiación. Los cálculos de cinética química predicen igualmente que a medida que nos alejamos de la estrella la abundancia de SiO aumenta, aunque sin llegar a alcanzar el valor de equilibrio químico debido a que la principal reacción de formación de SiO:



se vuelve demasiado lenta en comparación con el tiempo dinámico de la envoltura, según los cálculos presentados en Agúndez & Cernicharo (2006), al menos en el modelo MH de alta densidad. Por su parte, los modelos químicos realizados por Willacy & Cherchneff (1998) para las regiones internas de la envoltura de IRC +10216, que incluyen el efecto de las ondas de choque sobre la composición química, predicen una abundancia de SiO de $2-7 \times 10^{-7}$ en la región $1.9-5 R_*$, i.e. en buen acuerdo con las abundancias derivadas.

La excitación de los niveles de energía de SiO en la envoltura de IRC +10216 es muy similar a la encontrada para CS, i.e. está gobernada tanto por procesos de colisión como por el bombeo infrarrojo al estado de vibración $v=1$ por absorción de fotones de λ 8 μm . Este último mecanismo resulta crítico en las regiones más internas de la envoltura y de manera especial

para las poblaciones de los niveles de rotación del estado $v=1$, y por tanto para determinar de manera correcta la abundancia de SiO en la envoltura interna. Asimismo, en lo que respecta a la envoltura externa el bombeo infrarrojo también afecta de manera importante a las poblaciones de los niveles $v=0$ y por tanto a la determinación de la abundancia en la envoltura externa, la cual se vería sobreestimada en un factor ~ 1.5 de no incluir este efecto.

Para el monosulfuro de silicio (SiS) disponemos de un elevado número de líneas de rotación observadas en estados de vibración desde $v=0$ hasta $v=4$ (ver Fig. 5.7). El análisis de esta molécula presenta una complejidad adicional ya que varias de las líneas de rotación del estado de vibración fundamental (en concreto las líneas $J=11-10$, $J=14-13$, y $J=15-14$) presentan en su perfil amplificaciones por efecto máser que aparecen a velocidades concretas y que probablemente se deben a los efectos de excitación provocados por el solapamiento en frecuencia de varias de sus transiciones de rotación-vibración a λ 13.5 μm con transiciones de moléculas abundantes como C_2H_2 y HCN (Fonfría et al. 2006). A partir de las líneas del estado de vibración fundamental observadas y del modelo de transporte de radiación derivamos una abundancia de SiS de 1.0×10^{-6} . El ajuste a las líneas observadas es notablemente peor que en los casos de CS y SiO, especialmente para las líneas que muestran emisión máser (ver Fig. 5.7). Esto es probablemente debido a que el modelo de transporte de radiación no incluye el efecto del solapamiento con líneas de rotación-vibración de HCN y C_2H_2 , el cual produce la emisión máser y seguramente influye de manera importante en la excitación global de las moléculas de SiS. A partir de las líneas de estados de vibración excitados observadas derivamos una abundancia de SiS ligeramente mayor, 1.2×10^{-6} , en la región interna a $5 R_*$. En el caso de SiS el efecto del bombeo infrarrojo resulta algo menos importante que para CS y SiO de cara a la excitación y emisión de las líneas del estado $v=0$ (la importancia es mayor a medida que aumenta J), aunque se revela como muy importante para la excitación y emisión de líneas de estados $v>0$. De hecho, si consideramos que estos niveles únicamente están excitados por colisiones y eliminamos el campo de radiación infrarrojo, únicamente sería posible detectar alguna línea del estado $v=1$ pero en ningún caso líneas correspondientes a estados tan altos en energía como $v=4$, para los cuales $E/k > 4000$ K.

La abundancia y distribución de SiS en la envoltura de IRC +10216 también ha sido objeto de estudio por otros autores. En general, los distintos estudios realizados apuntan hacia la existencia de un gradiente de abundancia de SiS, con valores en torno a 10^{-5} en las regiones más internas a partir de las cuales disminuye hasta alcanzar valores entre 10^{-7} y 10^{-6} en regiones más externas. En concreto, los distintos valores de la abundancia de SiS estimados para la envoltura externa (a partir de $\sim 3 \times 10^{15}$ cm) mediante la observación de líneas de rotación en el estado $v=0$ son 2.4×10^{-7} (Sahai et al. 1984), 5×10^{-7} (Nguyen-Q-Rieu et al. 1984), 5×10^{-7} (Henkel et al. 1983), $1.5-4 \times 10^{-7}$ (Henkel et al. 1985), 6.5×10^{-7} (Bieging & Nguyen-Q-Rieu 1989), y 1.4×10^{-6} (Schöier et al. 2007). En lo que respecta a las regiones internas de la envoltura ($r < 3 \times 10^{15}$ cm) existen distintas estimaciones para la abundancia de SiS en la literatura, obtenidas a partir de observaciones de líneas de rotación de estados de vibración excitados ($> 6.5 \times 10^{-7}$; Turner 1987), de observaciones interferométricas (7.5×10^{-6} ; Bieging & Nguyen-Q-Rieu 1989), o bien a partir de observaciones de líneas de rotación-vibración a 13.5 μm (4.3×10^{-5} a unos pocos radios estelares disminuyendo hasta 4.3×10^{-6} a $12 R_*$; Boyle et al. 1994). En general la abundancia de SiS que hemos derivado está de acuerdo con los valores encontrados por otros autores, excepto por el hecho de que en las regiones internas de la envoltura Bieging & Nguyen-Q-Rieu (1989) y Boyle et al. (1994) derivan abundancias en torno a un orden de magnitud mayores que la encontrada por nosotros. Al igual que en el caso de SiO, esta discrepancia se debe probablemente

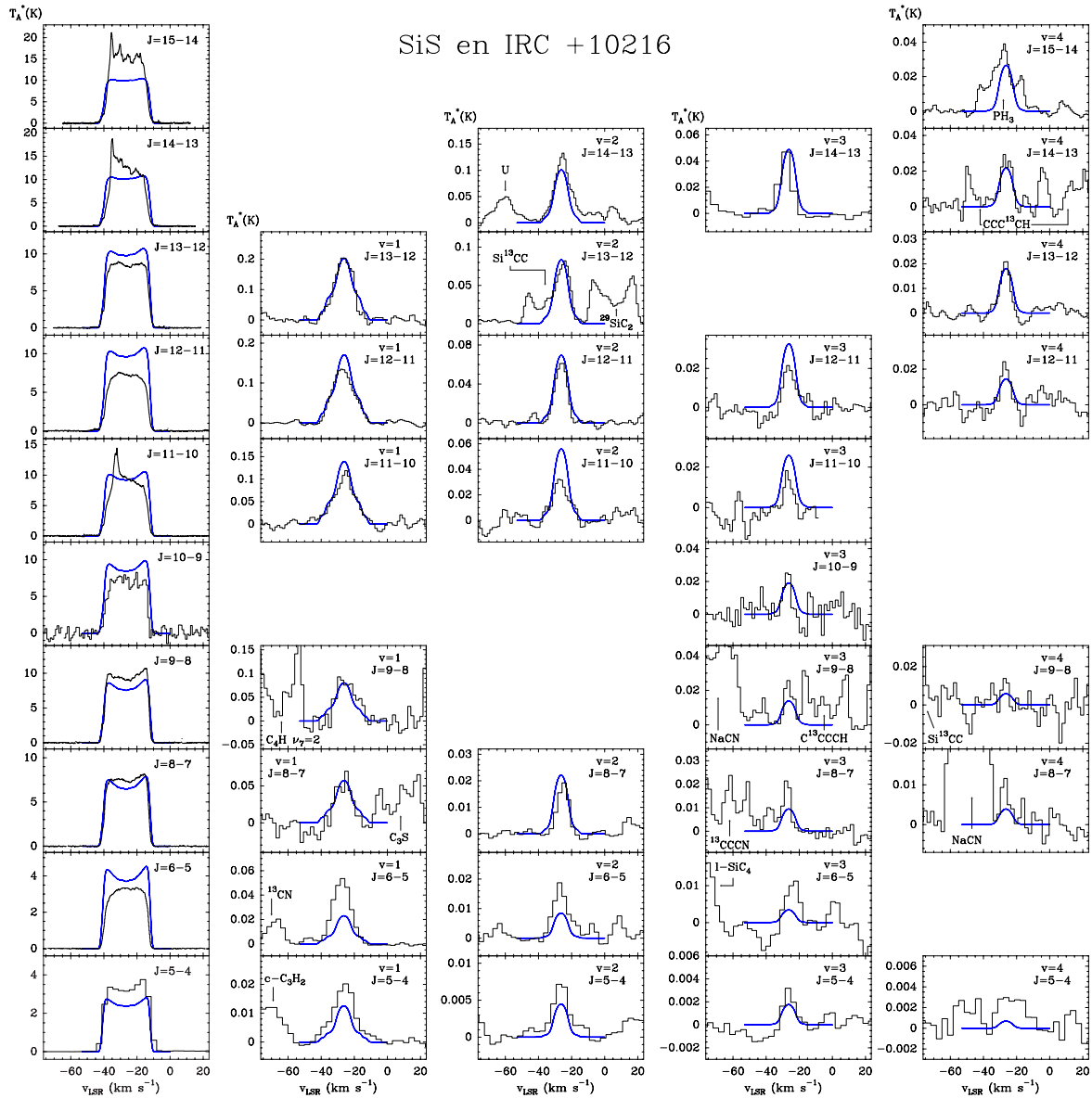


FIGURA 5.7: Líneas de rotación de SiS en IRC +10216. Las observaciones realizadas con el telescopio IRAM 30-m se muestran en forma de histograma negro mientras que los perfiles de línea obtenidos con el modelo de transporte de radiación basado en el método LVG se muestran en forma de línea continua azul.

a diferencias en el modelo físico de la envoltura, en concreto a la mayor densidad de partículas adoptada en nuestro modelo para las regiones internas en comparación con los valores utilizados por estos otros autores.

Según el modelo de equilibrio químico la abundancia de SiS es relativamente baja en las inmediaciones de la fotosfera ($\sim 10^{-7}$) pero aumenta hasta alcanzar un valor de $2-3 \times 10^{-5}$ a partir de $\sim 2 R_*$ (ver Fig. 5.6). Los modelos de cinética química, por su parte, tienden más bien a favorecer valores elevados de la abundancia de SiS ($2-3 \times 10^{-5}$) en las regiones internas a $5 R_*$ (Willacy & Cherchneff 1998; Agúndez & Cernicharo 2006). La abundancia de SiS en la región interna a $5 R_*$ obtenida mediante el modelo de transporte de radiación y las líneas en estados vibracionalmente excitados (1.2×10^{-6}) se sitúa en el medio de los valores de equilibrio químico, aunque es cerca de un orden de magnitud menor que las abundancias dadas por los modelos de cinética química. Una abundancia del orden 10^{-5} en las regiones internas, no obstante, resultaría en líneas de estados $v > 1$ demasiado intensas de acuerdo al modelo de transporte de radiación.

En este punto caben varias consideraciones. Por una parte la densidad de partículas en la región interna a $5 R_*$ podría ser menor que la asumida por nosotros en cuyo caso sería necesario adoptar una abundancia de SiS mayor para reproducir las líneas de estados vibracionalmente excitados observadas, lo que aliviaría la discrepancia con los cálculos químicos. Evidentemente, si esto es así, afectaría igualmente a las abundancias derivadas para CS y SiO en la envoltura interna. Por otra parte, la condensación de moléculas de SiS a distancias relativamente cercanas a la estrella (e.g. $2-3 R_*$) podría reducir la abundancia en fase gas desde $\sim 10^{-5}$ hasta valores más próximos a 10^{-6} . Dado que existe un buen número de incertidumbres asociadas a las condiciones físicas y a los procesos químicos que tienen lugar en las regiones más internas de la envoltura, daremos por bueno el orden de magnitud de diferencia entre la abundancia derivada y la calculada a través de modelos químicos. Hacemos notar, que el estudio presentado aquí sobre el monosulfuro de silicio en la envoltura de IRC +10216 difiere con respecto a estudios previos, por una parte en el elevado número de líneas observadas y por otra parte en la utilización de coeficientes de colisión para transiciones de rotación-vibración calculados de forma teórica, no para SiS pero para la molécula análoga CS.

En resumen, las abundancias derivadas para CS, SiO, y SiS a lo largo de la envoltura están razonablemente de acuerdo con las predicciones del equilibrio químico para las regiones más internas de la envoltura ($< 3 R_*$) en donde se supone que la composición química viene en gran parte dada por el equilibrio. La moderada caída de la abundancia de CS y SiS con el radio es consistente con la condensación de una fracción de estas moléculas a partir del radio de condensación. En el caso de SiO, el aumento de la abundancia que tiene lugar a $\sim 3 R_*$ está de acuerdo con la variación de abundancia predicha por los cálculos de equilibrio químico. Las abundancias derivadas para las regiones más internas de la envoltura cuentan con una importante incertidumbre debida a que el perfil radial de la densidad de partículas en estas regiones es especialmente incierto, algo que no ocurre para la envoltura externa en donde el perfil radial de densidad está bien restringido a partir de la tasa de pérdida de masa y velocidad de expansión, según la ecuación de continuidad (5.7).

5.3.2 Halogenuros metálicos (NaCl, KCl, AlCl, y AlF)

Los halogenuros metálicos NaCl, KCl, AlCl, y AlF figuran entre las primeras moléculas con elementos metálicos detectadas en el espacio (Cernicharo & Guélin 1987a). Este tipo de moléculas con metales se prodigan poco en la fase gas del medio interestelar debido a que poseen un fuerte carácter refractario, i.e. tienen una gran tendencia a formar condensados sólidos y desaparecer de la fase gas. Su presencia en las regiones internas de la envoltura circunestelar de IRC +10216 responde al hecho de que en equilibrio químico y para temperaturas de 1000-1500 K, una fracción elevada de los distintos elementos metálicos se encuentra en fase gas formando parte de este tipo de moléculas.

Las propiedades espectroscópicas de estas cuatro moléculas son relativamente bien conocidas. Las energías de los niveles se han calculado a partir de las constantes espectroscópicas derivadas en la literatura para NaCl y KCl (Caris et al. 2002, 2004), AlCl (Hedderich et al. 1993), y AlF (Hedderich & Bernath 1992). El momento dipolar eléctrico es extremadamente elevado para NaCl y KCl, 9.00117 ± 0.00004 D y 10.269 ± 0.001 D respectivamente (de Leeuw et al. 1970; van Wachem & Dymanus 1967), y notablemente menor para AlCl y AlF, $1-2$ D y 1.53 ± 0.1 D respectivamente (Lide 1965). Para AlCl hemos asumido un momento dipolar de 1.5 D de acuerdo a la estimación de Lide (1965) y al valor utilizado por Cernicharo & Guélin (1987a). En lo que respecta a los estados de vibración excitados, diversos

experimentos de laboratorio han permitido caracterizar de forma extensiva a estas especies en estados de vibración hasta $v=5-7$ mediante la observación de numerosas líneas de rotación pura y de rotación-vibración, lo que permite calcular de forma precisa las energías de los niveles de rotación y vibración. No obstante, dado que las fuerzas de línea para transiciones de vibración son particularmente mal conocidas, y dado que no hemos observado en IRC +10216 líneas correspondientes a estados de vibración excitados para ninguna de los halogenuros estudiados, hemos preferido no incluir estados de vibración excitados en el modelo de transporte de radiación. Más adelante, no obstante, discutimos acerca de los posibles efectos de la inclusión de niveles de vibración $v>0$ sobre las abundancias determinadas. Por otra parte, para estas moléculas no existe información respecto a los coeficientes de excitación por colisiones inelásticas con H_2 o He, parámetros que son imprescindibles para realizar los modelos de transporte de radiación. Como coeficientes de colisión hemos adoptado para estas cuatro especies (NaCl, KCl, AlCl, y AlF) los mismos valores utilizados para SiS (ver Sec. 5.3.1). Esta aproximación es ciertamente discutible aunque no debería afectar de manera crítica a las abundancias determinadas ya que la mayor parte de la emisión de las líneas observadas se origina en las regiones internas de la envoltura circumestelar de IRC +10216, en donde la densidad es elevada y las poblaciones de los niveles de rotación está próxima a la termalización. En cualquier caso, más adelante discutimos sobre la validez de esta aproximación.

En la Fig. 5.9 se muestran las líneas de NaCl, KCl, AlCl, y AlF observadas en IRC +10216. Con objeto de reproducir las líneas observadas y derivar las correspondientes abundancias en la envoltura circumestelar de IRC +10216 hemos realizado modelos de transporte de radiación basados en el método LVG cuyos resultados describimos a continuación.

En el caso del cloruro de sodio (NaCl) las líneas observadas se reproducen razonablemente bien asumiendo una abundancia de 10^{-9} con respecto a H_2 desde la fotosfera de la estrella AGB hasta las regiones más externas en que comienza a ser destruida por el campo ultravioleta interestelar. La fotodisociación de NaCl ocurre de forma muy eficaz (van Dishoeck 1998) lo que limita la presencia de esta molécula a regiones relativamente internas de la envoltura ($\lesssim 10^{16}$ cm) en comparación con otras moléculas como CS o SiO que sobreviven hasta regiones más externas ($2-3 \times 10^{16}$ cm). El perfil de abundancia de NaCl adoptado finalmente se muestra en la Fig. 5.9 mientras que los parámetros relacionados figuran en la Tabla 5.5. Además de la caída en la abundancia debida a la fotodisociación, parece plausible suponer que NaCl pudiera experimentar un fuerte proceso de condensación para formar partículas sólidas dado el fuerte carácter refractario de esta especie, lo que daría lugar a un gradiente de la abundancia en las regiones más internas en donde tiene lugar la formación del polvo ($5-20 R_*$). No obstante, dado que no disponemos de observaciones de líneas de NaCl en estados de vibración excitados, las cuales trazan el material caliente de las regiones más internas, resulta difícil estimar cómo varía la abundancia de NaCl a lo largo de la envoltura interna de IRC +10216. Todo lo que podemos concluir al respecto es que las líneas de NaCl observadas son consistentes con que esta especie esté presente con una abundancia de 10^{-9} desde la fotosfera hasta la región de fotodisociación, aunque la posibilidad de un gradiente de abundancia en la región de formación del polvo no puede ser excluida. En cualquier caso, la abundancia de NaCl no puede caer de forma muy drástica en la región de condensación del polvo ya que las líneas observadas muestran una anchura en velocidad radial equivalente de ~ 29 km s $^{-1}$, lo que demuestra que una parte importante de la emisión se origina en las regiones en que el gas ya ha alcanzado la velocidad terminal de expansión de 14.5 km s $^{-1}$.

Para el cloruro de potasio (KCl) las líneas observadas indican que la abundancia con respecto a H_2 a lo largo de la envoltura debe estar en torno a $1-5 \times 10^{-10}$, aunque manteniendo

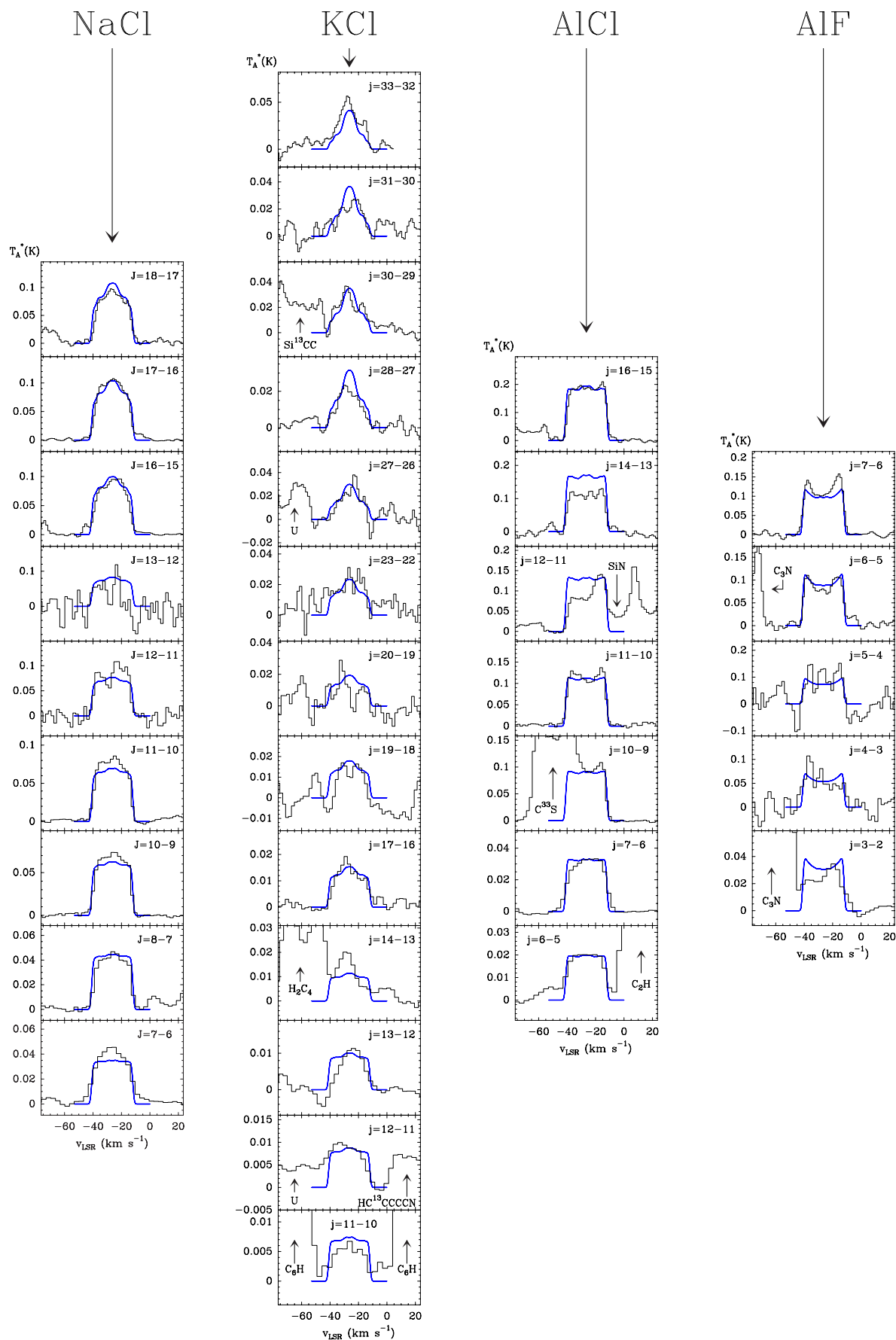


FIGURA 5.8: Líneas de rotación de NaCl, KCl, AlCl, y AlF en IRC +10216. Las observaciones realizadas con el telescopio IRAM 30-m se muestran en forma de histograma negro mientras que los perfiles de línea obtenidos con el modelo de transporte de radiación basado en el método LVG se muestran en forma de línea continua azul.

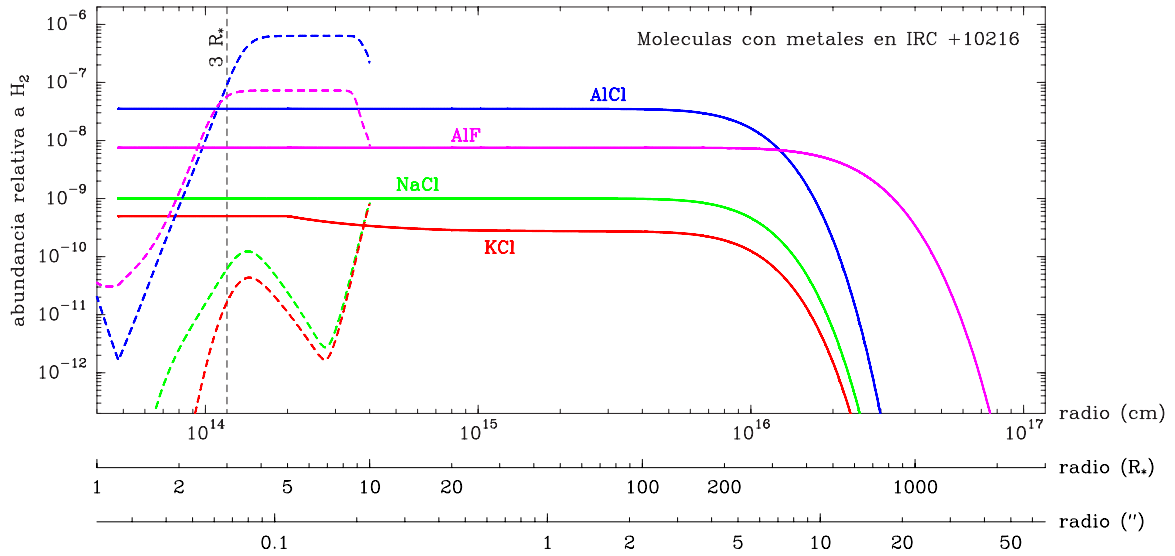


FIGURA 5.9: Abundancias de NaCl, KCl, AlCl, y AIF a lo largo de la envoltura de IRC +10216. Las líneas continuas corresponden a los perfiles radiales de abundancia determinados a través de los modelos de transporte de radiación, mientras que las líneas discontinuas corresponden a las abundancias calculadas en equilibrio químico para las regiones más internas de la envoltura. En la figura se señala la posición del radio a partir del cual dejan de ser válidos los cálculos de equilibrio químico se encuentra señalado ($\sim 3 R_*$).

esta abundancia hasta la fotosfera de la estrella las líneas de alto J observadas resultan algo menos intensas que las observadas. Así, un ajuste razonablemente bueno a todas las líneas de KCl observadas puede lograrse asumiendo un perfil de abundancia como el mostrado en la Fig. 5.9, en el que la abundancia es 5×10^{-10} en la región interna al radio de condensación ($5 R_*$), a partir del cual la abundancia disminuye debido a la condensación sobre los granos de polvo hasta alcanzar un valor de 2.5×10^{-10} a 5×10^{15} cm de la estrella AGB central. A partir de este último radio las moléculas de KCl son finalmente destruidas por fotodisociación, proceso para el que hemos asumido una tasa igual a la de NaCl (ver parámetros en Tabla 5.5).

Los halogenuros de aluminio (AlCl y AIF) poseen un momento dipolar notablemente inferior al de NaCl y KCl, lo que junto con el hecho de que las cuatro moléculas muestren líneas con intensidades comparables (ver Fig. 5.8) implica que la abundancia de las dos primeras especies deber ser notablemente superior a la de NaCl y KCl. Esta apreciación se confirma tras realizar los modelos de transporte de radiación, que indican que la abundancia (respecto a H_2) que mejor reproduce las líneas observadas es 3.5×10^{-8} para AlCl y 7.5×10^{-9} para AIF, i.e. unas 10-100 veces más que las abundancias de NaCl y KCl. Para ambas moléculas ha sido posible reproducir las líneas observadas manteniendo la abundancia constante a lo largo de la envoltura interna, i.e. sin invocar a procesos de condensación sobre granos de polvo lo que, por otra parte, no implica que tales procesos no ocurran en cierto grado para AlCl y AIF. El ajuste a las líneas observadas es algo peor para las transiciones $J=12-11$ y $J=14-13$ de AlCl (la intensidad predicha por el modelo es ~ 1.5 veces mayor que la observada) lo que puede deberse a algún problema relacionado con las observaciones, e.g. calibración defectuosa o error en el apuntado del telescopio (esto último es especialmente crítico para moléculas formadas en la envoltura interna). En las regiones externas de la envoltura ambas especies son destruidas por el campo ultravioleta interestelar aunque la tasa a la que tiene lugar este proceso es desconocida para estas dos especies. Así, para AlCl hemos asumido la misma tasa de fotodisociación que la de NaCl. Para AIF, sin embargo, ha sido necesario utilizar una tasa de fotodisociación menor que haga que esta especie se distribuya hasta regiones más externas de la envoltura, lo que produce unos

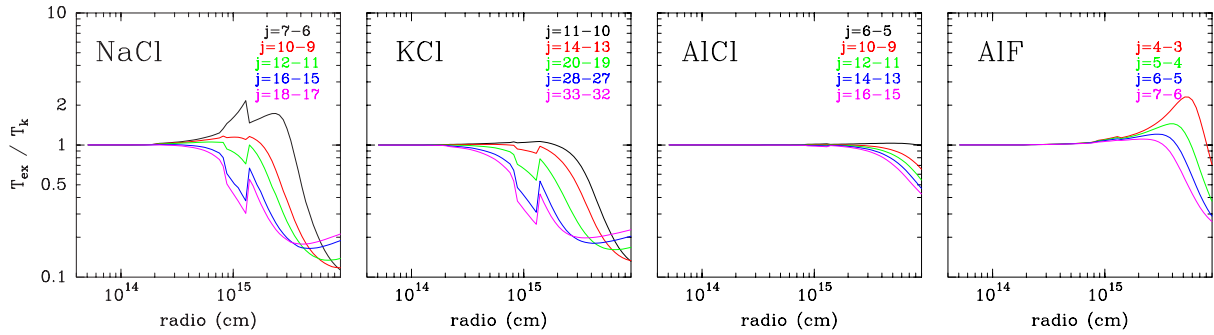


FIGURA 5.10: Relaciones entre temperatura de excitación y temperatura cinética (T_{ex}/T_k) en función del radio para diversas transiciones de los halogenuros metálicos NaCl, KCl, AlCl, y AlF en la envoltura de IRC +10216. Una relación T_{ex}/T_k igual a la unidad indica que la transición está termalizada. Nótese cómo las transiciones de AlCl y AlF están termalizadas a lo largo de prácticamente toda la envoltura mientras que las de NaCl y KCl, con un momento dipolar mucho más elevado, únicamente están termalizadas en las regiones más internas y densas.

perfiles de línea con un mayor carácter de doble pico que ajustan mejor a las líneas observadas, especialmente a las transiciones $J=6-5$ y $J=7-6$. Así, para la tasa de fotodisociación de AlF hemos adoptado la expresión $\Gamma_{\text{AlF}} = 10^{-9} \exp(-1.7A_V) \text{ s}^{-1}$, similar a la de otras especies (e.g. Roberge et al. 1991; van Dishoeck et al. 2006).

Los parámetros relativos a las abundancias derivadas para NaCl, KCl, AlCl, y AlF se encuentran recogidos en la Tabla 5.5 mientras que la Fig. 5.9 muestra los perfiles radiales de abundancia derivados así como las abundancias calculadas en equilibrio químico para estas cuatro especies. Puede apreciarse cómo en equilibrio químico los halogenuros metálicos tratados alcanzan su máxima abundancia a partir de $\sim 3 R_*$, aproximadamente el radio a partir del cual se produce la "congelación" de las abundancias moleculares, mientras que en las zonas más calientes e internas de la envoltura los metales se encuentran mayoritariamente en forma de átomos neutros o ionizados. En los casos de NaCl y KCl la abundancia de equilibrio en el radio de congelación de abundancias ($\sim 3 R_*$) es en torno a un orden de magnitud menor que la abundancias derivada mediante el modelo de transporte de radiación. Para AlCl y AlF ocurre lo contrario, i.e. la abundancia que predicen los cálculos de equilibrio químico a $\sim 3 R_*$ es aproximadamente 10 veces mayor que la abundancia derivada a partir de las líneas observadas. Esto es, en términos generales podemos decir que las abundancias derivadas están de acuerdo con los cálculos de equilibrio químico dentro de un orden de magnitud, lo cual resulta razonable teniendo en cuenta la simplicidad del modelo y la muy probable existencia de gradientes de abundancia para estas moléculas en las regiones internas de la envoltura de IRC +10216.

La excitación de los niveles de rotación está en gran medida gobernada por procesos de colisión para NaCl, KCl, AlCl, y AlF. De hecho, en las regiones internas de la envoltura, donde la densidad de partículas es elevada y en donde se origina la mayor parte de la emisión de las líneas de los halogenuros metálicos, los niveles de rotación están poblados de forma próxima a la termalización. En la Fig. 5.10 se representa la relación entre la temperatura de excitación de diferentes transiciones y la temperatura cinética del gas (T_{ex}/T_k) en función de la posición radial en la envoltura. Como puede apreciarse, la relación T_{ex}/T_k es prácticamente igual a la unidad en las regiones más internas mientras que para las zonas más externas y menos densas la temperatura de excitación va disminuyendo con respecto a la temperatura cinética debido a que la densidad cae y con ella también caen las tasas de excitación mediante colisiones. Se aprecia además cómo los niveles de AlCl y AlF se encuentran termalizados a lo largo de la mayor parte de la envoltura, mientras que para las moléculas NaCl y KCl, las cuales poseen un elevado momento dipolar eléctrico, los niveles comienzan a alejarse de la situación de termalización en

regiones mucho más internas. De acuerdo a esta discusión, parece claro que la elección de los coeficientes de colisión utilizados no resulta crítica para AlCl ni para AlF, en tanto que para estas moléculas los niveles se encuentran prácticamente termalizados a lo largo de toda la envoltura. Para NaCl y KCl, sin embargo, las abundancias determinadas pueden resultar en cierta medida influenciadas por los coeficientes de colisión, aunque no de forma drástica en tanto que la mayor parte de la emisión de las líneas observadas proviene de regiones internas donde las poblaciones de los niveles aun está próxima a la termalización.

Los estados de vibración excitados también pueden influir en la excitación de los niveles de rotación del estado de vibración fundamental, afectando por lo tanto a la determinación de las abundancias. De cara a comprobar cuán importante es este efecto hemos realizado modelos de transporte de radiación incluyendo el primer estado de vibración para los cuatro halogenuros metálicos estudiados. Para ello, hemos asumido que los coeficientes de Einstein para transiciones de rotación-vibración $v', J' \rightarrow v'', J''$ (donde $v'=1$ y $v''=0$) de cualquiera de los halogenuros metálicos vienen dados por el momento dipolar de transición de SiS $\langle v'', J'' | M | v', J' \rangle$ (igual a 0.13 D para $v'=1$ y $v''=0$; López Piñero et al. 1987) multiplicado por la relación entre el momento dipolar eléctrico permanente del halogenuro y el de SiS. Como resultado obtenemos que la inclusión del estado de vibración $v=1$ no afecta prácticamente a la intensidad y perfil de las líneas de KCl, AlCl, y AlF, mientras que para NaCl las líneas de alto J ven ligeramente incrementada su intensidad con respecto al modelo en que únicamente se considera el estado de vibración fundamental. En definitiva, parece poco probable que la no inclusión de estados de vibración excitados en los modelos de transporte de radiación de NaCl, KCl, AlCl, y AlF afecte de forma importante a las abundancias determinadas.

5.4 Análisis de la envoltura molecular externa de IRC +10216

En esta sección trataremos sobre las moléculas formadas en las regiones externas de la envoltura circunestelar de IRC +10216. En primer lugar, presentamos un modelo químico de la envoltura, el cual supone un excelente punto de partida para analizar la abundancia y distribución, además de aportar información sobre las rutas de síntesis, de las distintas moléculas detectadas en el barrido espectral a λ 3 mm presentado en la Sec. 5.1.2. Posteriormente llevaremos a cabo un análisis de la abundancia y condiciones de excitación de algunas de las moléculas más abundantes formadas en la envoltura externa de IRC +10216, e.g. HC₃N, HC₅N, C₃N, C₄H, y C₆H, mediante la construcción de modelos de transporte de radiación. Lejos de pretender realizar un análisis exhaustivo de cada una de las 50 moléculas formadas en la envoltura externa que han sido detectadas en el barrido espectral a λ 3 mm (ver Tablas 5.2) y 5.3, únicamente trataremos en profundidad algunos casos y discutiremos las peculiaridades de la excitación.

La envoltura circunestelar de IRC +10216 se ha prestado en numerosas ocasiones a ser estudiada mediante modelos químicos con vistas a explicar la formación y abundancia de la gran variedad de moléculas observadas: cadenas carbonadas de tipo C_{2n}H, HC_{2n+1}N, y C_{2n+1}N (Cherchneff et al. 1993; Cherchneff & Glassgold 1993; Millar & Herbst 1994; Doty & Leung 1998; Millar et al. 2000), moléculas con silicio (MacKay & Charnley 1999), cadenas carbonadas con azufre (Millar et al. 2001), moléculas oxigenadas (Agúndez & Cernicharo 2006), moléculas orgánicas parcialmente saturadas (Agúndez et al. 2008c), y aniones moleculares (Millar & Cordiner 2009). Aquí presentamos un nuevo modelo químico cuyo principal objetivo

TABLA 5.6: Abundancias relativas a H₂ en $r = 10^{15}$ cm en la envoltura de IRC +10216.

Especie	Abundancia	Referencia	Especie	Abundancia	Referencia
He	0.17	AS05	CS	5×10^{-7}	(2)
CO	10^{-3}	RA08	H ₂ S	4×10^{-9}	(3)
C ₂ H ₂	8×10^{-5}	FO08	SiS	1.0×10^{-6}	(2)
HCN	2×10^{-5}	FO08	SiO	1.2×10^{-7}	(2)
N ₂	4×10^{-5}	(1)	SiH ₄	2.2×10^{-7}	KR93
CH ₄	3.5×10^{-6}	KR93	SiC ₂	5×10^{-8}	GE95
NH ₃	2×10^{-6}	HA06	HCP	2.5×10^{-8}	(4)
C ₂ H ₄	2×10^{-8}	GO87	PH ₃	8×10^{-9}	(4)

Referencias: AS05: Asplund et al. (2005); RA08: Ramstedt et al. (2008); FO08: Fonfría et al. (2008); KR93: Keady & Ridgway (1993); HA06: Hasegawa et al. (2006); GO87: Goldhaber et al. (1987); GE95 Gensheimer et al. (1995); (1) abundancia calculada en equilibrio químico a $3 R_*$; (2) abundancia derivada en la Sec. 5.3 de esta tesis; (3) abundancia derivada a partir del ajuste a la transición $1_{1,0}-1_{0,1}$ de orto H₂S a 168762.7 MHz (observada con el telescopio IRAM 30-m; Cernicharo et al. 2000a) mediante un modelo de transporte de radiación LVG asumiendo que la especie está presente a partir de $20 R_*$, de forma análoga al caso de PH₃ (ver Cap. 6); (4) Cap. 6 de esta tesis.

es explicar la formación en la envoltura externa de IRC +10216 de las moléculas observadas en el barrido espectral a λ 3 mm realizado con el telescopio IRAM 30-m y poder comparar las abundancias calculadas con las derivadas a partir de las observaciones. La estructura física adoptada para la envoltura se encuentra descrita en la Sec. 5.2. Dado que pretendemos estudiar la química que tiene lugar en la envoltura externa de IRC +10216, consideramos que el gas se expande desde una posición situada a 10^{15} cm de la estrella, en donde la densidad de partículas es $1.8 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, la temperatura cinética es 360 K, la extinción visual es ~ 20 mag en la banda V, y la composición química del gas viene dada por las abundancias recogidas en la Tabla 5.6. En lo que respecta a la parte puramente química, el modelo incluye 467 especies constituidas por 7 elementos químicos (H, C, O, N, S, Si, y P) y conectadas por 7370 reacciones químicas distintas. La red de reacciones utilizada se ha construido principalmente a partir de la empleada en Agúndez & Cernicharo (2006) y a partir de la base de datos de UMIST (Woodall et al. 2007)⁸ adoptando la versión *dipole-enhanced* en que se asume que la constante cinética de las reacciones ion-neutro polar varía de forma inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura ($k_r \propto T^{-1/2}$) según la teoría de captura de Langevin. Las constantes cinéticas de algunas de las reacciones se han revisado de acuerdo a los últimos resultados experimentales o teóricos sobre cinética química aparecidos en la literatura. Más adelante comentamos sobre la importancia de algunas de ellas. La parte de la red de reacciones relativa a la química del fósforo y a los aniones moleculares se encuentran explicadas de forma detallada en los Caps. 6 y 7 respectivamente.

En la Fig. 5.11 se muestran las abundancias en función de la posición radial calculadas según el modelo químico para la mayor parte de moléculas observadas en el barrido espectral a λ 3 mm realizado con telescopio IRAM 30-m, mientras que las columnas de densidad totales calculadas (i.e. dos veces la columna de densidad radial entre la posición inicial y el final de la envoltura) para las moléculas más abundantes se encuentran recogidas en la Tabla 5.7. Con objeto de obtener una primera estimación de la bondad del modelo químico a la hora de reproducir las abundancias observadas, en la Fig. 5.12 mostramos la relación entre la columna de densidad calculada y la columna de densidad observada (derivada a través de diagramas de temperatura de rotación, ver Tablas 5.2 y 5.3) para las distintas moléculas observadas que están incluidas en el modelo químico. A continuación discutimos sobre los procesos químicos

⁸Ver página web <http://www.udfa.net/>

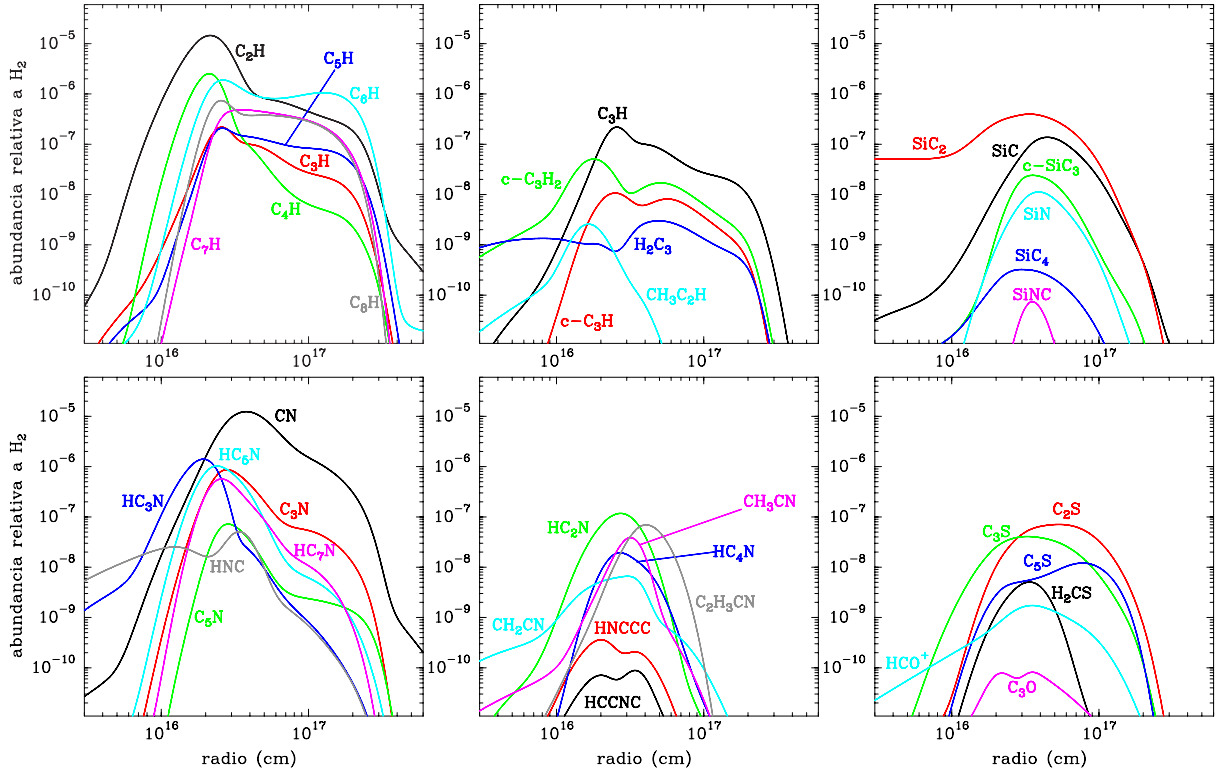
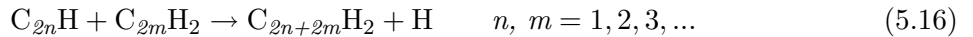


FIGURA 5.11: Abundancias en función de la posición radial calculadas según el modelo químico de la envoltura externa de IRC +10216 para la mayor parte de moléculas observadas en el barrido espectral a λ 3 mm realizado con el telescopio IRAM 30-m. Las moléculas H_2C_4 , H_2C_6 , SiCN , MgNC , MgCN , y AINC no están incluidas en el modelo químico.

responsables de la formación de las distintas moléculas. La química relativa a las moléculas con fósforo y a los aniones moleculares se encuentra detallada en los Caps. 6 (Sec. 6.4) y 7 (Sec. 7.3).

La composición química en la envoltura externa de IRC +10216 está dominada por moléculas muy insaturadas que poseen una estructura de cadena de átomos de carbono. Así, las especies más abundantes (aparte de H_2 y CO) son hidrocarburos del tipo C_nH y moléculas de la familia de los cianopoliinos (HC_{2n+1}N y C_{2n+1}N). En lo que respecta a los hidrocarburos, su síntesis tiene lugar tras la fotodisociación del acetileno (C_2H_2) y la formación del radical C_2H . La reacción entre C_2H y C_2H_2 es rápida y produce diacetileno (C_4H_2), la fotodisociación del cual da lugar al radical C_4H que a su vez puede reaccionar nuevamente con C_2H_2 . Así, tras sucesivas reacciones entre radicales y moléculas estables de tipo acetilénico:

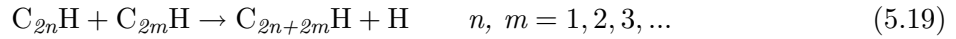
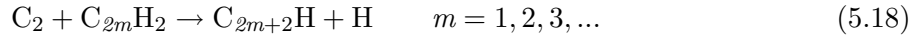


y procesos de fotodisociación del tipo:

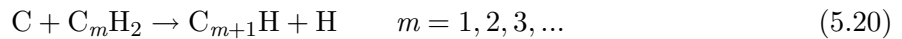


tiene lugar la síntesis de moléculas C_{2n+2m}H y $\text{C}_{2n+2m}\text{H}_2$ (i.e. con un número par de átomos de C) de una complejidad creciente. Los radicales C_4H , C_6H , y C_8H observados en la envoltura de IRC +10216 se forman mayoritariamente mediante este tipo de procesos según el modelo químico. Las respectivas especies estables, C_4H_2 , C_6H_2 , y C_8H_2 , poseen un estructura lineal simétrica (i.e. $\text{H}-\text{C}_n-\text{H}$) y carecen de momento dipolar eléctrico por lo que no pueden ser detectados a través de su espectro de rotación. Estas especies, no obstante, deben ser muy abundantes en la envoltura ya que son los principales precursores de los respectivos radicales.

La reacción (5.16) ocurre rápidamente incluso a muy baja temperatura, según el estudio experimental de las reacciones $C_2H + C_2H_2$ ($k_r \sim 1\text{-}2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; Chastaing et al. 1998) y $C_4H + C_2H_2$ ($k_r \sim 2\text{-}3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; Berteloite et al. 2008). Las reacciones entre radicales del tipo:



también contribuyen a la formación de los radicales $C_{2n}H$ aunque en menor grado que la reacción (5.16) de acuerdo al modelo químico. La reacción (5.18) ocurre de forma rápida a baja temperatura según el estudio en el laboratorio de la reacción $C_2 + C_2H_2$ ($k_r \sim 3\text{-}5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; Páramo et al. 2008), mientras que reacciones del tipo (5.19) no se han estudiado de forma experimental aunque es probable que ocurran de forma rápida. En el modelo hemos asumido que la constante cinética es 1/3 de la constante de la reacción análoga de tipo (5.16), en base a consideraciones de spin electrónico (ver el apartado relativo a las reacciones neutro-neutro en la Sec. 3.3.1). Los radicales lineales C_nH con n impar (i.e. $1\text{-}C_3H$, C_5H , C_7H) se forman mediante rutas sintéticas diferentes, principalmente a través de reacciones con átomos neutros de C del tipo:



las cuales son rápidas a baja temperatura (e.g. $k_{C+C_2H_2} \sim 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; Chastaing et al. 2001; Clary et al. 2002). La inclusión de aniones moleculares de tipo C_nH^- en el modelo químico afecta de forma significativa a la distribución de abundancia de los respectivos radicales C_nH (ver también más adelante en el Cap. 7). Estos aniones, al menos para $n \geq 5$, se forman principalmente a partir de la reacción de captura electrónica por parte del radical correspondiente y adquieren una distribución de abundancia muy extensa (hasta $2\text{-}3 \times 10^{17} \text{ cm}$). La reacción de neutralización mutua con cationes C^+ hace que los aniones reviertan a, y por tanto sean una fuente adicional de, los respectivos radicales neutros, los cuales alcanzan una distribución mucho más extensa que en ausencia de aniones moleculares de acuerdo al modelo químico. La parte más extensa y alejada de la estrella, no obstante, contribuye poco a la emisión de las líneas de rotación ya que en esas regiones la densidad es muy baja. Atendiendo a la Fig. 5.12 vemos que las columnas de densidad calculadas y observadas están razonablemente de acuerdo para los radicales C_nH más pequeños (para $n \leq 5$ la diferencia es menor de un orden de magnitud) mientras que para los radicales de mayor tamaño (C_6H , C_7H , y C_8H) el modelo predice columnas de densidad muy superiores a las observadas, algo que también ocurre para otros modelos químicos realizados previamente (e.g. Millar et al. 2000; Millar & Cordiner 2009). Una posible causa de esta discrepancia es que la tasa global de destrucción de los radicales más pesados esté infraestimada en el modelo, e.g. las tasas de fotodisociación (particularmente mal conocidas para estas especies) podrían ser notablemente mayores que los valores adoptados en el modelo, los cuales han sido tomados de la base de datos de UMIST (Woodall et al. 2007).

En lo que respecta al resto de hidrocarburos observados en la envoltura de IRC +10216 las rutas sintéticas son algo distintas y un tanto específicas para cada tipo de molécula. Los isómeros $c\text{-}C_3H_2$ y H_2C_3 (i.e. la forma cíclica y el carbeno respectivamente) se forman a través de la ruta habitual en nubes interestelares (Adams & Smith 1987):

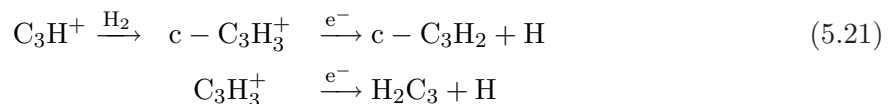


TABLA 5.7: Columnas de densidad calculadas con el modelo químico en la envoltura de IRC +10216.

Molécula	N_{tot} (cm^{-2})	Molécula	N_{tot} (cm^{-2})	Molécula	N_{tot} (cm^{-2})	Molécula	N_{tot} (cm^{-2})
CH	6×10^{14}	C ₈ H ₂	1.7×10^{15}	CH ₃ C ₃ N	2×10^{12}	PN	4.5×10^{11}
CH ₂	1.8×10^{14}	CH ₃ C ₄ H	1.3×10^{13}	H₂CS	4×10^{12}	H ₂ CO	1.0×10^{13}
CH ₃	5×10^{14}	NH	1.0×10^{15}	C₂S	7×10^{13}	C₃O	1.3×10^{11}
C ₂	1.1×10^{16}	NH ₂	1.3×10^{15}	C₃S	6×10^{13}	NO	9×10^{12}
C₂H	1.8×10^{16}	CN	1.0×10^{16}	C ₄ S	1.4×10^{13}	HNO	3×10^{13}
C ₂ H ₃	4×10^{13}	HNC	2.0×10^{14}	C₅S	1.1×10^{13}	HCO⁺	3×10^{12}
C ₃	1.9×10^{15}	C ₂ N	1.1×10^{14}	NS	5×10^{12}	NH ₄ ⁺	2.7×10^{13}
l-C₃H	2.0×10^{14}	C₃N	8×10^{14}	SiH	2.5×10^{13}	HCNH ⁺	3×10^{13}
c-C₃H	1.5×10^{13}	C ₄ N	1.2×10^{13}	SiH ₂	7×10^{13}	SiC ₂ H ⁺	2.6×10^{13}
c-C₃H₂	1.0×10^{14}	C₅N	5×10^{13}	SiH ₃	3.0×10^{13}	C ₅ ⁻	1.0×10^{14}
H₂C₃	2.3×10^{13}	C ₇ N	1.3×10^{14}	SiC	1.0×10^{14}	C ₆ ⁻	1.3×10^{14}
CH₃C₂H	4×10^{12}	HC₂N	1.2×10^{14}	SiC₂	5×10^{14}	C ₇ ⁻	3.5×10^{14}
C ₄	8×10^{14}	HC₃N	1.8×10^{15}	c-SiC₃	1.8×10^{13}	C ₈ ⁻	2.8×10^{14}
C₄H	2.2×10^{15}	HNCCC	6×10^{11}	SiC₄	5×10^{11}	C ₉ ⁻	3×10^{14}
C ₄ H ₂	1.0×10^{16}	HCCNC	1.4×10^{11}	SiCH	1.9×10^{13}	C ₂ H ⁻	7×10^{10}
C ₅	1.1×10^{15}	HCNCC	1.4×10^{11}	SiC ₂ H	7×10^{12}	C₄H⁻	2.0×10^{11}
C₅H	2.3×10^{14}	HC₄N	1.7×10^{13}	SiN	8×10^{12}	C ₅ H ⁻	1.7×10^{13}
C ₆	2.6×10^{14}	HC₅N	1.0×10^{15}	SiNC	3.0×10^{10}	C₆H⁻	1.8×10^{14}
C₆H	2.2×10^{15}	HC₇N	5×10^{14}	PH	4×10^{12}	C ₇ H ⁻	3×10^{14}
C ₆ H ₂	3.7×10^{15}	CH₂CN	1.4×10^{13}	PH ₂	1.8×10^{11}	C ₈ H ⁻	2.4×10^{14}
C ₇	2.9×10^{14}	CH₃CN	2.3×10^{13}	CP	6×10^{12}	CN⁻	8×10^{12}
C₇H	5.5×10^{14}	C₂H₃CN	4×10^{13}	C₂P	7×10^{11}	C₃N⁻	3×10^{12}
C ₈	6×10^{14}	NH ₂ CN	2.0×10^{13}	C ₃ P	2.0×10^{12}	C₅N⁻	4×10^{13}
C₈H	8×10^{14}	NCCN	5×10^{13}	HC ₃ P	9×10^{12}	C ₇ N ⁻	1.1×10^{13}

Columnas de densidad de las moléculas más abundantes en la envoltura externa de IRC +10216 según el modelo químico. N_{tot} es el doble de la columna de densidad radial calculada desde el radio interno (10^{15} cm) hasta el final de la envoltura, excepto para SiC₂ en que se ha sustraído la columna de densidad correspondiente a la componente de la envoltura interna. Las moléculas en negrita son aquellas que han sido observadas en el barrido espectral a λ 3 mm realizado con el telescopio IRAM 30-m. Las moléculas H₂C₄, H₂C₆, SiCN, MgNC, y MgCN no están incluidas en el modelo químico.

donde el catión C₃H⁺ se forma a través de varias reacciones ion-neutro (e.g. H₂ + C₃⁺, C + C₂H₂⁺) en que intervienen cationes carbonados de pequeño tamaño formados a raíz de la fotodisociación/ionización de acetileno. De acuerdo a este simple esquema de formación y asumiendo que la asociación radiativa entre C₃H⁺ y H₂ da lugar en un 50 % al isómero cíclico c-C₃H₃⁺ y en otro 50 % al isómero "lineal"⁹ C₃H₃⁺ y que la recombinación disociativa de estos dos cationes es igual de rápida y da lugar a la forma cíclica c-C₃H₂ y al carbeno H₂C₃ respectivamente, deberíamos esperar una relación de abundancias [c-C₃H₂]/[H₂C₃] = 1:1, en contra de las observaciones que indican una relación de abundancias > 1 en la mayor parte de regiones interestelares y circunestelares, e.g. ~ 20 en IRC +10216 (ver Tabla 5.2), ~ 28 en TMC-1 (Fossé et al. 2001), y 3-5 en nubes difusas (Cernicharo et al. 1999b). Esto se interpreta generalmente en términos de una mayor rapidez de los procesos de destrucción para el carbeno H₂C₃ que para la forma cíclica c-C₃H₂. Una inspección detallada a los distintos procesos químicos responsables de la formación y destrucción de c-C₃H₂ y H₂C₃ en la envoltura

⁹Por "lineal" nos referimos a que la cadena de átomos de carbono posee una estructura lineal, aunque no la molécula en su conjunto.

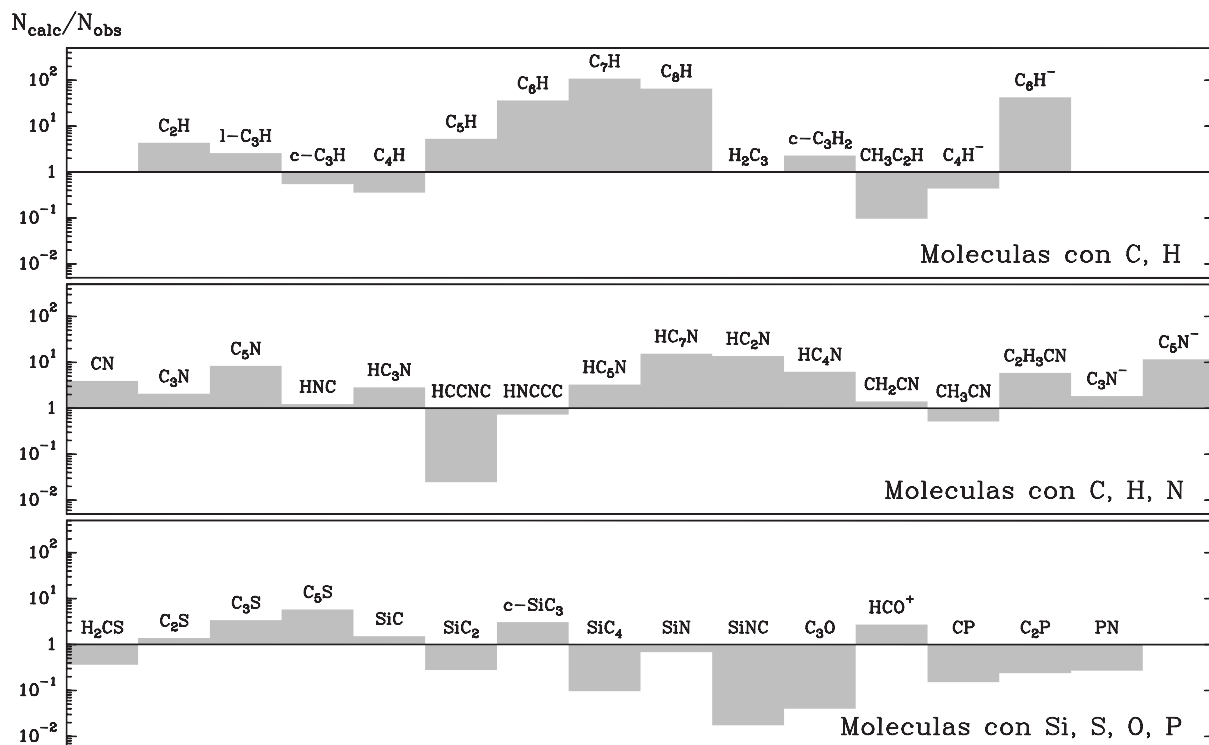


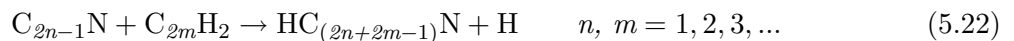
FIGURA 5.12: Comparación entre columnas de densidad calculadas con el modelo químico y observadas para las moléculas formadas en la envoltura externa de IRC +10216 que han sido detectadas en el barrido espectral a λ 3 mm realizado con el telescopio IRAM 30-m y que están incluidas en el modelo químico. En la figura se representa en forma de histograma la relación entre la columna de densidad total calculada según el modelo químico N_{calc} (ver Tabla 5.7) y la columna de densidad derivada mediante diagramas de temperaturas de rotación N_{obs} (ver Tablas 5.2 y 5.3).

de IRC +10216, sin embargo, indica que la realidad es más compleja. Por una parte, las formas cíclicas $c\text{-C}_3\text{H}_3^+$ y $c\text{-C}_3\text{H}_2$ son más estables que las respectivas formas "lineales" (C_3H_3^+ y H_2C_3), i.e. son menos reactivas y además son preferidas como producto sobre las formas "lineales" en diversas reacciones químicas. Por ejemplo, la reacción $\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_2$ produce en un $\sim 10\%$ $c\text{-C}_3\text{H}_2$, lo cual en la envoltura de IRC +10216 contribuye apreciablemente a la formación de esta molécula, mientras que apenas da lugar al carbeno H_2C_3 (Loison & Bergeat 2009). El catión cíclico $c\text{-C}_3\text{H}_3^+$ también parece formarse preferentemente sobre la forma "lineal" en la reacción entre C_2H_2 y C_2H_4^+ (Anicich 2003; Scott et al. 1999), lo que también contribuye en la envoltura de IRC +10216 a que $c\text{-C}_3\text{H}_2$ alcance una mayor abundancia que H_2C_3 . Por otra parte, el catión $c\text{-C}_3\text{H}_3^+$ es en general menos reactivo que la forma "lineal" en reacciones con diversas moléculas neutras (e.g. C_2H_2 , C_2H_4 ; Anicich 2003), aunque parece recombinarse con electrones unas 7 veces más rápido que la forma "lineal" (McLain et al. 2005), lo que favorece la formación de $c\text{-C}_3\text{H}_2$ con respecto a H_2C_3 . De acuerdo al modelo químico la relación de columnas de densidad $N(c\text{-C}_3\text{H}_2)/N(\text{H}_2\text{C}_3)$ en la envoltura de IRC +10216 es mayor que 1, en concreto ~ 4 , i.e. algo menor que la observada (~ 20). Existe, por tanto, una diferenciación en cuanto a la cinética química entre los isómeros cíclico y "lineal" que, aunque lejos de estar bien establecida, parece apuntar a que la formación de $c\text{-C}_3\text{H}_2$ está favorecida con respecto a la de H_2C_3 , lo que resulta razonable ya que el primero es 0.63 eV más estable que el último (DeFrees & McLean 1986). El hecho de que la recombinación disociativa con electrones de los cationes $c\text{-C}_3\text{H}_3^+$ y C_3H_3^+ pudiera dar lugar a otros productos, e.g. $c\text{-C}_3\text{H}$ y $l\text{-C}_3\text{H}$ respectivamente, al menos en cierta medida, podría complicar aún más el análisis. No obstante, en nuestro modelo químico asumimos que esto no ocurre por lo que los radicales $c\text{-C}_3\text{H}$ y $l\text{-C}_3\text{H}$ se forman por vías alternativas. El

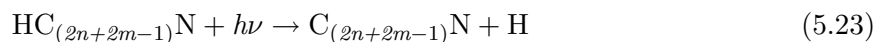
isómero lineal, cuya formación ha sido discutida más arriba al hilo de la síntesis de los radicales C_nH , se forma de manera más eficiente que la especie cíclica (para la que la principal vía de síntesis es la fotodisociación de $c-C_3H_2$) de modo que la relación de columnas de densidad $N(c-C_3H)/N(l-C_3H)$ dada por el modelo químico es menor que 1 ($\sim 1/14$). La relación derivada a partir de las observaciones es también menor que 1 ($\sim 1/3$). El hecho de que en otras regiones interestelares esta relación sea mayor que 1 (e.g. ~ 13 en la nube oscura TMC-1; Fossé et al. 2001) indica que deben existir otras rutas de formación de $c-C_3H$ que en la envoltura de IRC +10216 no son operativas. En este punto, sería deseable poder caracterizar la distribución de productos a que dan lugar las reacciones de recombinación disociativa de $c-C_3H_3^+$ y $C_3H_3^+$, lo que permitiría comprender mejor la química de $c-C_3H_2$, H_2C_3 , $c-C_3H$, y $l-C_3H$ en el medio interestelar y circunestelar.

La presencia de metilacetileno (CH_3C_2H) en la envoltura de IRC +10216 resulta una curiosa excepción debido al carácter parcialmente saturado, que contrasta con el carácter fuertemente insaturado del resto de hidrocarburos. Según el modelo químico, la formación de CH_3C_2H tiene lugar a través de una serie de reacciones ion-neutro que desembocan en la recombinación disociativa de los cationes $C_3H_5^+$ y $C_4H_5^+$ como último paso. La columna de densidad calculada es cerca de un orden de magnitud menor que la observada, seguramente debido a incertidumbres en las constantes cinéticas o a la falta de reacciones que contribuyan a su formación en la red de reacciones utilizada (ver Agúndez et al. 2008c). Por último, en lo que respecta los hidrocarburos, en la envoltura de IRC +10216 están presentes también los carbenos H_2C_4 y H_2C_6 . Estas especies no están incluidas en el modelo químico aunque sí lo están los correspondientes isómeros lineales apolares C_4H_2 y C_6H_2 (i.e. $H-C_4-H$ y $H-C_6-H$), los cuales son más estables y de acuerdo al modelo alcanzan abundancias relativamente elevadas en la envoltura. A diferencia del caso de los isómeros $c-C_3H_2$ y H_2C_3 , sobre los cuales existen datos experimentales de cinética química que permiten diferenciarlos, en el caso de H_2C_4 y H_2C_6 la información sobre la cinética química específica a estos isómeros es prácticamente inexistente. En cualquier caso, resulta probable que alguno de los mecanismos de formación de las formas apolares C_4H_2 y C_6H_2 puedan dar lugar a los isómeros H_2C_4 y H_2C_6 respectivamente. Una posibilidad es la recombinación disociativa de los cationes $C_4H_3^+$ y $C_6H_3^+$ la cual podría dar lugar a ambos isómeros. Si asumimos que efectivamente esto ocurre de tal modo que se produce en igual cantidad el carbeno y la forma apolar, el modelo predice para H_2C_4 y H_2C_6 una columna de densidad de 8×10^{12} y $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ respectivamente, i.e. no muy diferentes de los valores derivados a partir de las observaciones (ver Tabla 5.2).

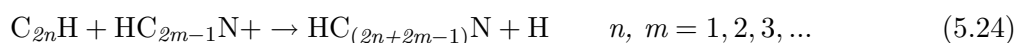
En lo que respecta a las moléculas con nitrógeno, los cianopoliinos y radicales derivados se forman en la envoltura de IRC +10216 a partir de la fotodisociación de HCN y formación de CN, lo que abre la puerta a reacciones de este tipo:



que dan lugar a la formación de cianopoliinos $HC_{(2n+2m-1)}N$ de una complejidad creciente, y cuya fotodisociación:



da lugar a los distintos radicales $C_{(2n+2m-1)}N$. La reacción (5.22) ocurre de forma rápida a muy bajas temperaturas según el estudio experimental del sistema $CN + C_2H_2$ ($k_r \sim 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; Sims et al. 1993) y resulta ser la principal vía de síntesis de cianopoliinos en la envoltura de IRC +10216. La reacción análoga



parece poseer una barrera de activación ($E_a/k = 770$ K en el rango de temperaturas 262-360 K para la reacción $C_2H + HCN$; Hoobler & Leone 1997), lo que extrapolado a bajas temperaturas implica que reacciones del tipo (5.24) no pueden ser una vía de síntesis eficaz de cianopoliinos ni en la envoltura de IRC +10216 ni en nubes interestelares frías. Por tanto, en la envoltura de IRC +10216 los cianopoliinos HC_3N , HC_5N , ... se forman principalmente a través de la reacción (5.22) mientras que los respectivos radicales (C_3N , C_5N , ...) se forman tras la fotodisociación de los anteriores, reacción (5.23). Al igual que en el caso de los radicales C_nH , la inclusión de aniones de tipo C_nN^- , al menos para $n \geq 5$, hace que la distribución de abundancia de los respectivos radicales C_nN se extienda hasta regiones muy externas de la envoltura ($\sim 2\text{-}3 \times 10^{17}$ cm), en donde la neutralización mutua de los aniones y cationes C^+ se convierte en una eficaz fuente de formación de los respectivos radicales.

En la envoltura de IRC +10216 están presentes además varios isómeros metaestables de HCN (HNC) y de HC_3N (HNCCC y HCCNC), los cuales se forman a partir de los isómeros más estables mediante diversas reacciones ion-neutro. El isocianuro de hidrógeno (HNC) se forma principalmente a través de la secuencia de reacciones:



donde HX^+ es un catión tal que la especie X posee una afinidad protónica (*Proton Affinity*; *PA*) menor que la de HCN ($712.9 \text{ kJ mol}^{-1}$)¹⁰. En la envoltura de IRC +10216, cationes como $C_2H_3^+$ y HCO^+ contribuyen de forma apreciable a la formación de $HCNH^+$ mediante la reacción (5.25). La formación de HNC en la recombinación disociativa de $HCNH^+$ está bien establecida desde un punto de vista experimental (Semaniak et al. 2001; Amano et al. 2008), aunque no está claro cuál es la relación de abundancias $[HNC]/[HCN]$ producida en esta reacción o en qué medida ésta depende de la temperatura, por lo que generalmente se asume la misma contribución para HNC que para HCN. Además de este esquema convencional, existen otras rutas adicionales que también contribuyen a la formación de HNC en la envoltura de IRC +10216. Así, el catión $HCNH^+$ puede dar lugar a HNC, no sólo a través de la recombinación disociativa (5.26), sino mediante reacciones con especies neutras con una afinidad protónica mayor, e.g. NH_3 ($PA = 853.6 \text{ kJ mol}^{-1}$). La reacción $HCNH^+ + NH_3$ está incluida en el modelo químico y contribuye a la formación de HNC principalmente en las regiones más internas en que NH_3 aún no ha sido fotodisociado, aunque para esta reacción no se conoce de forma cuantitativa en qué grado se forman HNC y HCN. Asimismo, en la envoltura de IRC +10216 la reacción neutro-neutro $C + NH_2$ contribuye de forma importante a la formación de HNC (Herbst et al. 2000). Los isómeros de cianoacetileno HNCCC y HCCNC se forman mayoritariamente a partir de la recombinación disociativa de los cationes HC_3NH^+ y $HCCNCH^+$ respectivamente (ver Osamura et al. 1999). Dado que en la envoltura de IRC +10216 el primero de los cationes se forma con una mayor abundancia que el segundo, la relación de columnas de densidad $N(HNCCC)/N(HCCNC)$ calculada es mayor que 1 (~ 4), en contra del valor obtenido a partir de las observaciones ($\sim 1/7$; ver Tabla 5.2). En la nube oscura TMC-1 la relación de abundancias $[HNCCC]/[HCCNC]$ es similar a la encontrada en IRC +10216 ($\sim 1/8$; Kawaguchi et al. 1992), aunque en este caso los cálculos de los modelos químicos reproducen razonablemente bien el valor observado (Osamura et al. 1999), principalmente debido a que estos autores consideran que el isómero HNCCC se destruye al reaccionar con átomos de C mientras que la especie HCCNC no. La baja abundancia calculada para HCCNC en la envoltura de IRC +10216 indica que

¹⁰Ver página web <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

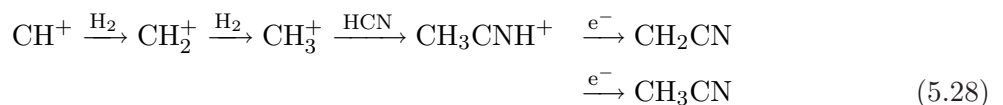
seguramente deben existir mecanismos de formación de HCCNC adicionales a los considerados por Osamura et al. (1999). De acuerdo a las rutas de síntesis de los isómeros de cianoacetileno propuestas por Osamura et al. (1999) y a nuestro modelo químico, la abundancia de un tercer isómero metaestable (HCNCC) debería ser similar a la de la especie HCCNC, lo que sugiere que este nuevo isómero podría ser detectado en la envoltura de IRC +10216 una vez que su espectro de rotación haya sido medido en el laboratorio.

La formación de los radicales HC_2N y HC_4N en la envoltura de IRC +12016 está lejos de ser comprendida, principalmente debido a que la química relativa a estas especies es muy limitada e incierta en el modelo. Los únicos procesos incluidos en el modelo químico que sintetizan de forma eficaz a estas especies son las reacciones neutro-neutro $\text{CH} + \text{HCN}$ y $\text{CH} + \text{HC}_3\text{N}$, las cuales dan lugar a HC_2N y HC_4N respectivamente. La primera de ellas ocurre de forma rápida según las medidas de laboratorio (Zabarnick et al. 1991) y probablemente transcurre a través de un mecanismo de eliminación de H y formación de HC_2N (Smith et al. 2006b), comportamiento que es razonable extrapolar a reacciones $\text{CH} + \text{HC}_{2n+1}\text{N}$ ($n = 1, 2, \dots$). Las reacciones mencionadas permiten que HC_2N y HC_4N se formen en la envoltura de IRC +10216 con una abundancia algo superior a la observada (en torno a un orden de magnitud; ver Fig. 5.12). En cualquier caso, la química relativa a este tipo de moléculas poco usuales HC_{2n}N ($n = 1, 2, \dots$) es ciertamente incompleta en el modelo. Por ejemplo, los procesos de destrucción incluidos se limitan prácticamente a la fotodisociación, aunque es muy probable que las especies HC_{2n}N muestren una elevada reactividad con distintos tipos de radicales neutros e iones. Además, existen otros tipos de reacciones, no estudiadas en el laboratorio, que bien podrían constituir vías de síntesis eficaces para estas especies en la envoltura de IRC +10216. Por ejemplo, HC_2N podría formarse eficientemente a través de las reacciones $\text{CH}_2 + \text{CN}$, $\text{NH} + \text{C}_2\text{H}$, o $\text{NH} + \text{C}_2\text{H}_2$, las cuales involucran a especies abundantes en la envoltura de IRC +10216 y para las que es razonable pensar que ocurran de forma rápida a baja temperatura. De hecho, la última de las reacciones mencionadas ($\text{NH} + \text{C}_2\text{H}_2$) ha sido estudiada en el laboratorio y es moderadamente rápida a temperaturas tan bajas como 53 K (Mullen & Smith 2005), aunque no se conoce cuáles son las contribuciones relativas de los distintos productos a que da lugar. Reacciones análogas podrían resultar en una síntesis eficaz de HC_4N (ver e.g. Cernicharo et al. 2004) y de radicales análogos de mayor tamaño (HC_6N , HC_8N , ...).

La síntesis de las moléculas parcialmente saturadas CH_2CN , CH_3CN , y $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ en la envoltura de IRC +10216 ha sido discutida por Agúndez et al. (2008c). Aquí llegamos a conclusiones similares en tanto que el modelo químico utilizado en esta tesis y en el estudio citado son muy parecidos. La formación de cianuro de vinilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$) ocurre principalmente a través de la reacción:



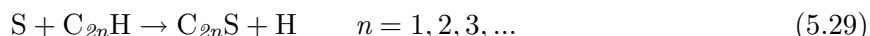
la cual es rápida a bajas temperaturas (Sims et al. 1993) y da lugar a $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ como producto principal (Choi et al. 2004). La reacción análoga a (5.27) sustituyendo C_2H_4 por C_2H_2 es la principal vía de formación de HC_3N en la envoltura de IRC +10216. Así, la mayor abundancia de HC_3N sobre $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ es un reflejo del gran exceso de acetileno sobre etileno que existe en las regiones internas de la envoltura de IRC +10216 (ver e.g. Tabla 5.6). Los compuestos CH_2CN y CH_3CN se forman principalmente a través de la secuencia de reacciones



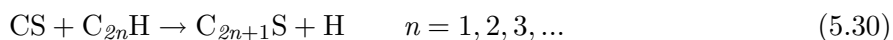
que termina con la recombinación disociativa del catión CH_3CNH^+ , para la cual no se conocen

las contribuciones relativas de los distintos productos por lo que generalmente se asume que da lugar a CH_2CN y CH_3CN en una relación 1:1. Dado que según el modelo químico la ruta (5.28) es la principal vía de formación de CH_2CN y CH_3CN , y dado que la fotodisociación domina la destrucción de ambas especies en la envoltura de IRC +10216, es posible utilizar la relación de columnas de densidad $N(\text{CH}_2\text{CN})/N(\text{CH}_3\text{CN})$ derivada mediante las observaciones para estimar la contribución relativa de estas dos especies en la recombinación disociativa del catión CH_3CNH^+ , la cual resulta ser $\text{CH}_2\text{CN}:\text{CH}_3\text{CN} = 2:9$ (valor similar al estimado en Agúndez et al. 2008c). La estimación de este parámetro es más fiable a partir de observaciones de la envoltura de IRC +10216 que a partir de observaciones de la nube oscura TMC-1, en donde las reacciones con oxígeno atómico podrían complicar el esquema de destrucción de estas dos especies. Aún así, el valor derivado debe ser considerado como una burda estimación ya que la química de estas dos especies es seguramente más compleja de lo que sugiere el modelo químico. Por una parte, hemos asumido la misma tasa de fotodisociación para CH_2CN que para CH_3CN , lo cual podría no ser correcto. Por otra parte, el radical CH_2CN es con toda seguridad más reactivo que CH_3CN , de modo que podría ser destruido de forma más eficaz mediante reacciones químicas no incluidas en el modelo que por fotodisociación. Por último, es posible que existan rutas de formación adicionales a las consideradas. Por ejemplo, la reacción $\text{NH} + \text{C}_2\text{H}_2$ es moderadamente rápida a baja temperatura (Mullen & Smith 2005) y podría ser una importante fuente de formación de CH_2CN dado que ambos reactivos son abundantes en la envoltura de IRC +10216. De hecho, si asumimos que CH_2CN es el principal producto de la reacción entre NH y C_2H_2 , entonces la formación de CH_2CN en la envoltura de IRC +10216 estaría dominada por esta reacción y no por la ruta (5.28), lo que invalidaría la determinación realizada más arriba para las contribuciones relativas de CH_2CN y CH_3CN en la recombinación disociativa de CH_3CNH^+ .

En lo que respecta a los compuestos con azufre, la formación de cadenas carbonadas C_nS en la envoltura de IRC +10216 ha sido estudiada en detalle por Millar et al. (2001), quienes encontraron que la síntesis de estas especies viene probablemente dominada por reacciones del tipo:



para compuestos con un número par de átomos de carbono, mientras que las cadenas carbonadas con un número impar de átomos de C se formarían a través de reacciones del tipo:



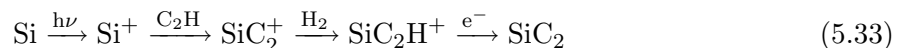
donde el S atómico proviene de la fotodisociación de CS y SiS. Las reacciones (5.29) y (5.30) no han sido estudiadas de forma experimental por lo que resulta incierto tanto si son rápidas a bajas temperaturas como si dan lugar a los productos indicados en (5.29) y (5.30). Únicamente la reacción $\text{S} + \text{C}_2\text{H}$ ha sido estudiada desde un punto de vista teórico por Flores et al. (2001), quienes han encontrado que la reacción debería ocurrir de forma rápida y dar lugar a $\text{C}_2\text{S} + \text{H}$ como productos mayoritarios. En nuestro modelo hemos incluido las reacciones (5.29) y (5.30) para $n = 1, 2$ con las constantes cinéticas que figuran en la base de datos de UMIST (Woodall et al. 2007) para $n=1$, y hemos encontrado que efectivamente la formación de C_2S está dominada por la reacción (5.29) mientras que C_3S y C_5S se forman principalmente por la reacción (5.30), de acuerdo con los resultados previamente obtenidos por Millar et al. (2001). Las reacciones de recombinación disociativa de los cationes HC_nS^+ contribuyen en menor grado a la formación de las respectivas especies C_nS . Las columnas de densidad calculadas para C_2S , C_3S , y C_5S están razonablemente de acuerdo con las observadas (ver Fig. 5.12). A pesar de esto existen múltiples incertidumbres sobre cuáles son las principales rutas de síntesis de estas especies, tanto

en la envoltura de IRC +10216 como en otras regiones interestelares, principalmente debido a la escasa información experimental disponible sobre las posibles reacciones de formación (ver e.g. Sakai et al. 2007a). Otra molécula con azufre de naturaleza diferente que también está presente en la envoltura externa de IRC +10216 es el tioformaldehído (H_2CS), el cual según el modelo químico se forma principalmente a través de la reacción $\text{S} + \text{CH}_3$ y en menor medida mediante la recombinación disociativa de H_3CS^+ . La columna de densidad calculada para H_2CS es $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, i.e. algo menor que la observada ($\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$; ver Tabla 5.3). Destacamos que la abundancia de H_2CS en la envoltura de IRC +10216 es superior a la de formaldehído (H_2CO) a pesar de que la abundancia cósmica de oxígeno es unas 50 veces mayor que la de azufre, lo que fundamentalmente se debe a la naturaleza rica en carbono de esta fuente astronómica (ver Agúndez et al. 2008c).

La química de los compuestos con silicio en la envoltura de IRC +10216 es una de las más complicadas de entender debido a la heterogeneidad de las moléculas observadas. La molécula con silicio más abundante en la envoltura externa de IRC +10216 es sin duda SiC_2 (Thaddeus et al. 1984), especie sobre la cual es necesario realizar varias consideraciones. De acuerdo a las observaciones interferométricas (Lucas et al. 1995; Gensheimer et al. 1995), la distribución de SiC_2 en la envoltura de IRC +10216 muestra dos componentes, una compacta concentrada en torno a la estrella central (similar a la distribución de moléculas como SiS , CS , etc.) y otra extensa en forma de corteza esférica con un radio de $\sim 15''$ (i.e. similar a la de moléculas como HC_3N , C_4H , etc.). Esto quiere decir que por una parte, SiC_2 se forma en la envoltura interna para desaparecer de la fase gas en la regiones intermedias de la envoltura y volver a aparecer en la región de fotodisociación. Lucas et al. (1995) derivan una abundancia de SiC_2 respecto a H_2 de 5×10^{-7} en las regiones más internas y de $\sim 10^{-6}$ en la envoltura externa. Gensheimer et al. (1995), por su parte, derivan un límite superior para la abundancia de SiC_2 en la envoltura interna de 5×10^{-8} (valor que hemos adoptado para la abundancia de esta especie a 10^{15} cm en el modelo químico; ver Tabla 5.6) y una abundancia de 1.4×10^{-6} en la envoltura externa. El hecho de que SiC_2 esté presente en las regiones internas de la envoltura está de acuerdo con los cálculos de equilibrio químico que predicen una abundancia de SiC_2 respecto a H_2 de $\sim 2 \times 10^{-7}$ en la región situada entre 2 y 3 R_* (ver Fig. 5.6). La caída de la abundancia de SiC_2 al aumentar el radio puede interpretarse en términos de la condensación sobre los granos de polvo, mientras que el incremento de abundancia hasta $\sim 10^{-6}$, alcanzado a $\sim 15''$, es probablemente consecuencia de la formación in situ a través de reacciones químicas en fase gas. La síntesis de compuestos con silicio en la envoltura externa de IRC +10216 ha sido estudiada en detalle por MacKay & Charnley (1999), quienes han encontrado que resulta difícil explicar la formación de SiC_2 con una abundancia de $\sim 10^{-6}$ en la envoltura externa. Según nuestro modelo químico, SiC_2 incrementa su abundancia en la envoltura externa hasta $\sim 4 \times 10^{-7}$ (ver Fig. 5.11) principalmente debido a las reacciones neutro-neutro:



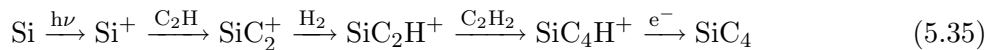
y a la secuencia de reacciones ion-neutro:



La reacción (5.31) es rápida a temperaturas bajas y probablemente da lugar a $\text{SiC}_2 + \text{H}_2$ como productos principales (Canosa et al. 2001), mientras que la reacción (5.32) no ha sido estudiada de forma experimental pero está incluida en el modelo con una constante cinética de $\sim 10^{-10} \text{ cm}^3$

s^{-1} y contribuye de forma apreciable a la síntesis de SiC_2 en la envoltura de IRC +10216. En el caso de las reacciones ion-neutro involucradas en la secuencia (5.33) las constantes cinéticas no han sido medidas sino que tan sólo son meras estimaciones realizadas por Herbst et al. (1989) en su estudio de la química del silicio en nubes moleculares. La abundancia de SiC_2 calculada en la envoltura externa ($\sim 4 \times 10^{-7}$) es tan sólo ligeramente inferior a la derivada mediante observaciones ($\sim 10^{-6}$). Parece por tanto que la mayor parte del silicio que en la envoltura interna se encontraba en forma de moléculas en fase gas (principalmente en forma de SiS ; ver Tabla 5.6) pasa a estar en forma de moléculas de SiC_2 en la envoltura externa. Hacemos notar que los resultados experimentales de Canosa et al. (2001) sobre la rapidez de la reacción (5.31) han sido recientemente cuestionados en base a cálculos ab initio por Talbi (2005), quien ha calculado que la reacción posee una barrera de activación y sugiere que la elevada constante cinética medida corresponde a un proceso a tres cuerpos. Si la reacción (5.31) posee realmente una barrera de activación, entonces el modelo químico predice una abundancia de SiC_2 ligeramente menor ($\sim 2\text{-}3 \times 10^{-7}$ respecto a H_2), lo cual comienza a estar algo más alejado del valor derivado a partir de las observaciones.

Otra molécula con silicio presente en la envoltura externa de IRC +10216 es el carburo de silicio o SiC (Cernicharo et al. 1989). Este radical se forma según el modelo químico a partir de la fotodisociación de SiC_2 , proceso para el que tanto la tasa como los productos principales a que da lugar son especialmente inciertos. En nuestro modelo hemos asumido, al igual que MacKay & Charnley (1999), que la fotodisociación da lugar a $\text{SiC} + \text{C}$ con una tasa de $10^{-10} \exp(-1.7 A_V) s^{-1}$. La columna de densidad calculada para SiC está razonablemente de acuerdo con el valor observado, teniendo en cuenta las múltiples incertidumbres. Si efectivamente la fotodisociación de SiC_2 da lugar a $\text{SiC} + \text{C}$, entonces ésta es seguramente la principal vía de síntesis de SiC en la envoltura de IRC +10216. Las cadenas carbonadas de mayor tamaño $c\text{-SiC}_3$ y SiC_4 se forman, según el modelo químico, a través de las siguientes secuencias de reacciones ion-neutro:



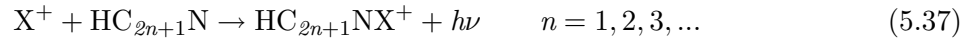
aunque en el caso de SiC_4 la columna de densidad calculada es notablemente inferior a la observada, lo que sugiere que deben existir otras rutas de formación no incluidas en el modelo. Entre éstas, las reacciones neutro-neutro $\text{SiC}_2 + \text{C}_2\text{H}$ y/o $\text{Si} + \text{C}_4\text{H}$ podrían suponer una vía de síntesis eficaz de SiC_4 ya que los reactivos implicados son suficientemente abundantes en la envoltura de IRC +10216. Reacciones similares han sido previamente sugeridas por Ohishi et al. (1989) y MacKay & Charnley (1999) como posibles vías de síntesis de SiC_4 en la envoltura de IRC +10216. Incluyendo cualquiera de estas reacciones en el modelo químico con una constante cinética de $\sim 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ se obtiene una columna de densidad de SiC_4 en buen acuerdo con la derivada a partir de las observaciones. Del mismo modo, la formación de $c\text{-SiC}_3$ también podría venir dada en gran medida por reacciones neutro-neutro análogas, e.g. $\text{Si} + \text{C}_3\text{H}$ y/o $\text{CH} + \text{SiC}_2$. De forma parecida al caso de las cadenas carbonadas con azufre, la escasa información experimental sobre la cinética de las posibles reacciones de formación de las moléculas con silicio observadas en la envoltura de IRC +10216 hace difícil concluir sobre cuáles son los principales mecanismos de formación de éstas.

La síntesis del nitruro de silicio (SiN) en la envoltura externa de IRC +10216 viene dada por diversas reacciones según el modelo químico, principalmente a través de la reacción ion-neutro:



seguida de la recombinación disociativa del catión SiNH_2^+ , y mediante las reacciones neutro-neutro $\text{N} + \text{SiC}$ y $\text{N} + \text{SiH}$. La reacción (5.36) ha sido estudiada de forma experimental en el laboratorio (Wlodek & Bohme 1988), aunque no la recombinación disociativa del catión SiNH_2^+ , ni las reacciones neutro-neutro para las cuales la constante cinética adoptada es una mera estimación (ver e.g. Smith et al. 2004). La columna de densidad calculada para SiN está próxima a la derivada a través de las observaciones (ver Fig. 5.12). Por último, en lo que respecta a las moléculas con silicio, la formación de cianuro e isocianuro de silicio (SiCN y SiNC respectivamente) en la envoltura de IRC +10216 es un enigma. En nuestro modelo únicamente está incluido el isómero SiNC el cual se forma a partir de la recombinación disociativa del catión SiNCH^+ , éste último formado principalmente a través de la reacción ion-neutro $\text{C} + \text{SiNH}_2^+$ y de la asociación radiativa $\text{Si}^+ + \text{HCN}$. En cualquier caso la columna de densidad calculada para SiNC es muy inferior a la observada (ver Fig. 5.12), por lo que debe existir alguna otra vía de síntesis tanto de SiNC como de SiCN que resulte eficaz en la envoltura de IRC +10216.

Otras moléculas de naturaleza análoga observadas en la envoltura de IRC +10216 son MgNC , MgCN , y AlNC , para cuya formación Dunbar & Petrie (2002) han sugerido que reacciones del tipo:



(donde $\text{X} = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Na}, \text{Si}, \dots$) seguidas de la recombinación disociativa del catión $\text{HC}_{2n+1}\text{NX}^+$ podrían suponer una ruta de formación eficaz en la envoltura de IRC +10216, en donde los cianopoliinos son muy abundantes. Por ejemplo, Millar & Cordiner (2009) obtienen que utilizando una abundancia de Mg^+ de 10^{-5} respecto a H_2 es posible reproducir la columna de densidad de MgNC observada en la envoltura de IRC +10216. Esta ruta podría por tanto explicar la formación de SiNC y SiCN en la envoltura externa de IRC +10216. Por otra parte, Guélin et al. (2000) han sugerido que la reacción neutro-neutro:



podría formar eficientemente tanto SiCN como SiNC en la envoltura de IRC +10216, aunque esta reacción no ha sido estudiada desde un punto de vista experimental. Es más, ni tan siquiera se conoce si la formación de SiCN o SiNC a partir de Si atómico y HCN está termodinámicamente favorecida.

La presencia de moléculas con oxígeno en la envoltura de IRC +10216 está en gran parte limitada por la naturaleza rica en carbono de esta fuente y por el hecho de que la mayor parte del oxígeno permanece atrapado en forma de CO a lo largo de la mayor parte de la envoltura. Aún así, en esta fuente se han detectado varias moléculas con oxígeno (aparte de CO y SiO) cuya formación merece la pena comentar (puede verse una discusión más detallada en Agúndez & Cernicharo 2006). En primer lugar, la presencia de vapor de agua (H_2O) en la envoltura de IRC +10216 (Melnick et al. 2001; Hasegawa et al. 2006) plantea hoy por hoy uno de los mayores desafíos para los modelos químicos de la envoltura de IRC +10216, y hasta la fecha no se ha resuelto de forma completamente satisfactoria. Existen varias hipótesis acerca del posible origen del vapor de agua en un ambiente rico en carbono como éste: (i) sublimación del agua helada contenida en un hipotético cinturón de cometas que orbitaría alrededor de la estrella gigante roja central (Melnick et al. 2001; Ford & Neufeld 2001); (ii) catálisis de Fischer-Tropsch sobre la superficie de los granos de polvo, la cual convertiría CO y H_2 en H_2O y CH_4 (Willacy 2004); y (iii) formación en fase gas en la envoltura externa mediante la reacción

de asociación radiativa entre O atómico y H₂ (Agúndez & Cernicharo 2006). Cada uno de estas hipótesis plantea una serie de problemas. Por ejemplo, la hipótesis del cinturón de cometas entra en conflicto con el hecho de que ni CO₂ ni CH₃OH, dos constituyentes básicos de los cometas del Sistema Solar, hayan sido detectados en la envoltura de IRC +10216. Por su parte, la catálisis de Fischer-Tropsch es un proceso muy específico que únicamente resulta eficaz bajo un restringido rango de condiciones en los laboratorios terrestres¹¹, y según los modelos de Willacy (2004) produciría H₂O en regiones tan internas como $\sim 10^{15}$ cm lo que puede entrar en conflicto con la no detección en la envoltura de IRC +10216 de transiciones de H₂O de alta excitación, e.g. 2_{1,2}-1_{0,1} a 179.5 μ m. Por último, si la formación de H₂O en la envoltura de IRC +10216 tiene lugar mediante la reacción de asociación radiativa O + H₂, entonces ésta debería poseer una constante cinética de al menos 10⁻¹⁵ cm³ s⁻¹, lo que quizá resulta un tanto elevado para una reacción de este tipo. La observación de líneas de H₂O con distintas condiciones de excitación con el Herschel Space Observatory (HSO) aportará seguramente algo de luz sobre el misterioso origen del vapor de agua en la envoltura de IRC +10216. El radical hidroxilo (OH) ha sido también detectado en esta fuente (Ford et al. 2003), aunque su origen plantea muchos menos problemas que el del vapor de agua en tanto que OH es el producto natural de la fotodisociación de H₂O.

Otra molécula con oxígeno detectada en IRC +10216 es el formaldehído, cuyo origen ha sido atribuido a la sublimación de material cometario por Ford et al. (2004), aunque en este caso es posible explicar su formación en la envoltura externa mediante la reacción en fase gas O + CH₃ (Agúndez & Cernicharo 2006). Según nuestro modelo químico, H₂CO alcanza una abundancia de 1.3×10⁻⁸ respecto a H₂ en la envoltura externa, i.e. igual al valor derivado a partir de las observaciones por Ford et al. (2004). La presencia del único ion positivo detectado hasta la fecha en la envoltura de IRC +10216 (HCO⁺) está bien establecida desde un punto de vista teórico. Este catión se forma a través de la ruta habitual en nubes interestelares:



donde el catión H₂⁺ se forma a través de la ionización por rayos cósmicos de hidrógeno molecular. Según el modelo químico, la columna de densidad de HCO⁺ es 3×10¹² cm⁻², lo que está razonablemente de acuerdo con el valor derivado a partir de las observaciones ($\sim 10^{12}$ cm⁻²; ver Tabla 5.3). Por último, la molécula con oxígeno C₃O ha sido también observada en la envoltura de IRC +10216. En este caso, la formación a través de los cationes HC₄O⁺, HC₃O⁺, H₂C₃O⁺, y H₃C₃O⁺ resulta insuficiente para producir una columna de densidad similar a la observada (ver Fig. 5.12), por lo que es posible que reacciones neutro-neutro no incluidas en el modelo (e.g. O + C₃H, O + C₄, ...) puedan ser la principal vía de síntesis de C₃O en la envoltura de IRC +10216 (para más detalles ver Tenenbaum et al. 2006).

La comparativa entre columnas de densidad, las obtenidas con el modelo químico y las derivadas mediante diagramas de temperatura de rotación, que se ha llevado a cabo para las moléculas formadas en la envoltura externa de IRC +10216 es tan sólo una primera manera de proceder que permite validar de forma global el modelo químico, i.e. para un gran número

¹¹La catálisis de Fischer-Tropsch es un proceso utilizado a nivel industrial para transformar el llamado gas de síntesis (CO + H₂) en diversos hidrocarburos y agua como subproducto. El proceso se lleva a cabo utilizando un gas de síntesis con una relación de abundancias H₂/CO de 0.6-15, una temperatura de ~ 550 K, una presión de 1 bar, y en presencia de condensados sólidos de hierro (Fe) o cobalto (Co). En la envoltura de IRC +10216 la relación de abundancias H₂/CO, la presión, y la composición química de los granos de polvo son notablemente distintos a los utilizados a nivel industrial lo que podría limitar la eficacia de la reacción.

de moléculas, aunque no de forma muy precisa, en general una diferencia menor de un orden de magnitud entre la columna de densidad calculada y observada puede considerarse como buena ya que ambas poseen una importante incertidumbre. Es posible proceder de forma más precisa mediante la construcción de modelos de transporte de radiación que sean capaces de reproducir el perfil e intensidad de las líneas observadas, lo que permite determinar no sólo la columna de densidad promedio sino también la distribución radial de la abundancia, la cual puede ser comparada con las predicciones del modelo químico. Esta es, sin embargo, una tarea mucho más costosa debido al elevado número de moléculas observadas en la envoltura externa de IRC +10216 y a la necesidad de construir modelos de transporte de radiación específicos para cada una de ellas. El análisis en este contexto de la mayor parte de moléculas formadas en la envoltura externa de IRC +10216 y observadas con el telescopio IRAM 30-m está actualmente en progreso (Agúndez et al. en preparación). Aquí únicamente presentamos resultados preliminares obtenidos para unas pocas moléculas abundantes (HC_3N , C_3N , y C_4H), el análisis de las cuales permite identificar algunos de los aspectos más peculiares de la excitación molecular en la envoltura externa de IRC +10216.

El modelo físico adoptado para la envoltura se encuentra descrito en la Sec. 5.2. En lo que respecta al perfil radial de abundancia, para moléculas distribuidas únicamente en las regiones externas de envolturas circunestelares algunos autores (e.g. Milam et al. 2008; Ziurys et al. 2009) han utilizado una expresión gaussiana del tipo:

$$x = x_0 \exp \left\{ - \left(\frac{r - r_0}{r_e} \right)^2 \right\} \quad (5.40)$$

donde x_0 es la abundancia relativa máxima, r_0 es el radio donde se alcanza esta abundancia, y r_e la distancia desde r_0 en que la abundancia ha caído en un factor e con respecto a x_0 . La Ec. (5.40), no obstante, da lugar a abundancias muy elevadas y poco realistas en las regiones internas a r_0 , por lo que resulta más adecuado adoptar expresiones en que se utilicen logaritmos. Por ejemplo, la propia Ec. (5.40) sustituyendo r y r_0 por sus respectivos logaritmos y reemplazando r_e por un parámetro con algún valor en torno a ~ 0.1 proporcionaría perfiles radiales de abundancia más realistas para moléculas formadas en las regiones externas de la envoltura de IRC +10216. Aquí, no obstante, no utilizaremos expresiones analíticas para los perfiles radiales de abundancia sino que partiremos de las distribuciones radiales obtenida con el modelo químico, las cuales al menos poseen un sentido químico y además permiten valorar de forma directa cuán acertadas resultan las predicciones del modelo químico en cuanto a la abundancia y a la distribución radial de las moléculas estudiadas.

La construcción de los modelos de transporte de radiación requiere obviamente del conocimiento previo de parámetros espectroscópicos (energías de los niveles y coeficientes de Einstein de emisión espontánea de las transiciones) y parámetros relativos a la excitación por colisiones inelásticas. En el caso de HC_3N hemos considerado los 40 primeros niveles de rotación del estado de vibración fundamental mientras que para los radicales C_4H y C_3N , ambos con un estado electrónico fundamental $^2\Sigma$, hemos incluido hasta el nivel de rotación $N=39$, con las energías de los niveles calculadas a partir de las constantes espectroscópicas derivadas para cada una de las tres moléculas en el laboratorio (Gottlieb et al. 1983; Thorwirth et al. 2000). Los coeficientes de Einstein han sido calculados a partir de los correspondientes momentos dipolares eléctricos. En el caso de HC_3N éste se ha medido experimentalmente, 3.73172 D (DeLeon & Muentner 1985), mientras que para los radicales únicamente se dispone de valores calculados de forma teórica, $\mu_{\text{C}_4\text{H}} = 0.87$ D (Woon 1995) y $\mu_{\text{C}_3\text{N}} = 2.85$ D (McCarthy et al. 1995). En lo que respecta a los coeficientes de colisión, en el caso de HC_3N hemos adoptado los

valores calculados por Green & Chapman (1978) para transiciones entre los 21 primeros niveles de rotación de HC₃N promovidas por colisiones inelásticas con átomos de He y para temperaturas entre 10 y 80 K. Para temperaturas mayores de 80 K hemos realizado una extrapolación lineal ($\log \gamma - \text{temperatura}$) mientras que para transiciones que involucran a niveles superiores a $J=20$ hemos utilizado la aproximación súbita de orden infinito IOS (ver Sec. 4.1). En el caso de colisiones con moléculas de H₂ se han utilizado los coeficientes de colisión con He corregidos por el efecto del cambio en la masa reducida. En el caso de los radicales C₄H y C₃N hemos adoptado los mismos coeficientes de colisión utilizados para HC₃N corregidos mediante la aproximación súbita de orden infinito IOS para pasar de moléculas con un estado $^1\Sigma$ a moléculas con un estado $^2\Sigma$ (Alexander et al. 1986; ver Sec. 4.1).

En la Fig. 5.13 se muestran las líneas de HC₃N, C₃N, y C₄H observadas con el telescopio IRAM 30-m en las bandas de λ 3, 2, y 1.3 mm. De acuerdo a los modelos de transporte de radiación LVG, utilizando los perfiles radiales de abundancia calculados con el modelo químico para HC₃N, C₃N, y C₄H (ver Fig. 5.11) es posible reproducir razonablemente bien la intensidad de las líneas observadas (ver perfiles de línea en color azul en Fig. 5.13, donde únicamente ha sido necesario rebajar la abundancia de C₃N dada por el modelo químico en un factor ~ 2). En base a los resultados de los modelos de transporte de radiación se pueden realizar varias apreciaciones. En el caso de HC₃N existe un buen acuerdo global entre el perfil e intensidad de las líneas calculadas y observadas, salvo quizá por el hecho de que la intensidad calculada para las líneas de alto J es algo menor que la observada. Esta diferencia es mucho más acusada en el caso de los radicales C₃N y C₄H. Para estas especies el modelo produce intensidades de acuerdo a las observadas para las líneas en la banda de λ 3 mm (ver e.g. las transiciones $N=9-8$ y $N=10-9$) mientras que para las líneas en la banda de λ 1.3 mm la intensidad calculada es muy inferior a la observada (ver e.g. las transiciones $N=21-20$ y superiores). Los modelos de transporte de radiación poseen por tanto una deficiencia de excitación de los niveles altos en energía que resulta muy evidente en el caso de los radicales C₃N y C₄H.

Existen al menos dos mecanismos que pueden incrementar la excitación de estos niveles y que incluidos en los modelos pueden producir un mejor acuerdo con las observaciones. El primero es la posible presencia en la envoltura circunestelar de capas o cortezas esféricas en las que la densidad de partículas se ve incrementada con respecto a la del medio situado entre las capas. En condiciones de baja o moderada densidad los niveles de rotación más altos en energía son los más difíciles de poblar por colisiones, por lo que un aumento de la densidad favorece de forma especial la excitación de estos niveles. Las evidencias sobre la existencia de contrastes de densidad en forma de capas en la envoltura de IRC +10216 provienen de observaciones tanto del polvo (mediante luz reflejada en la banda V; Mauron & Huggins 2000) como del gas (a través de transiciones de rotación de CO; Fong et al. 2003), y corresponderían a episodios de pérdida de masa que han tenido lugar de forma más o menos periódica. Recientemente, Millar & Cordiner (2009) han construido un modelo químico de la envoltura de IRC +10216 en que consideran la presencia de capas con una anchura de 2'', separadas por 12'', y en las que la densidad se ve incrementada por un factor 5 con respecto a la del medio situado entre capas (valores estos estimados a partir de las observaciones de Mauron & Huggins 2000), y han encontrado que la mayor parte de moléculas formadas en la envoltura externa se concentrarían en una de estas capas, situada a $\sim 15''$ de la estrella central. El segundo mecanismo capaz de incrementar la excitación de los niveles de rotación altos en energía es el bombeo infrarrojo a estados de vibración excitados seguido de la des-excitación radiativa a niveles de rotación del estado de vibración fundamental. Este mecanismo ha sido invocado desde hace muchos años para explicar la excitación de diversas moléculas en la envoltura de IRC +10216, así como en

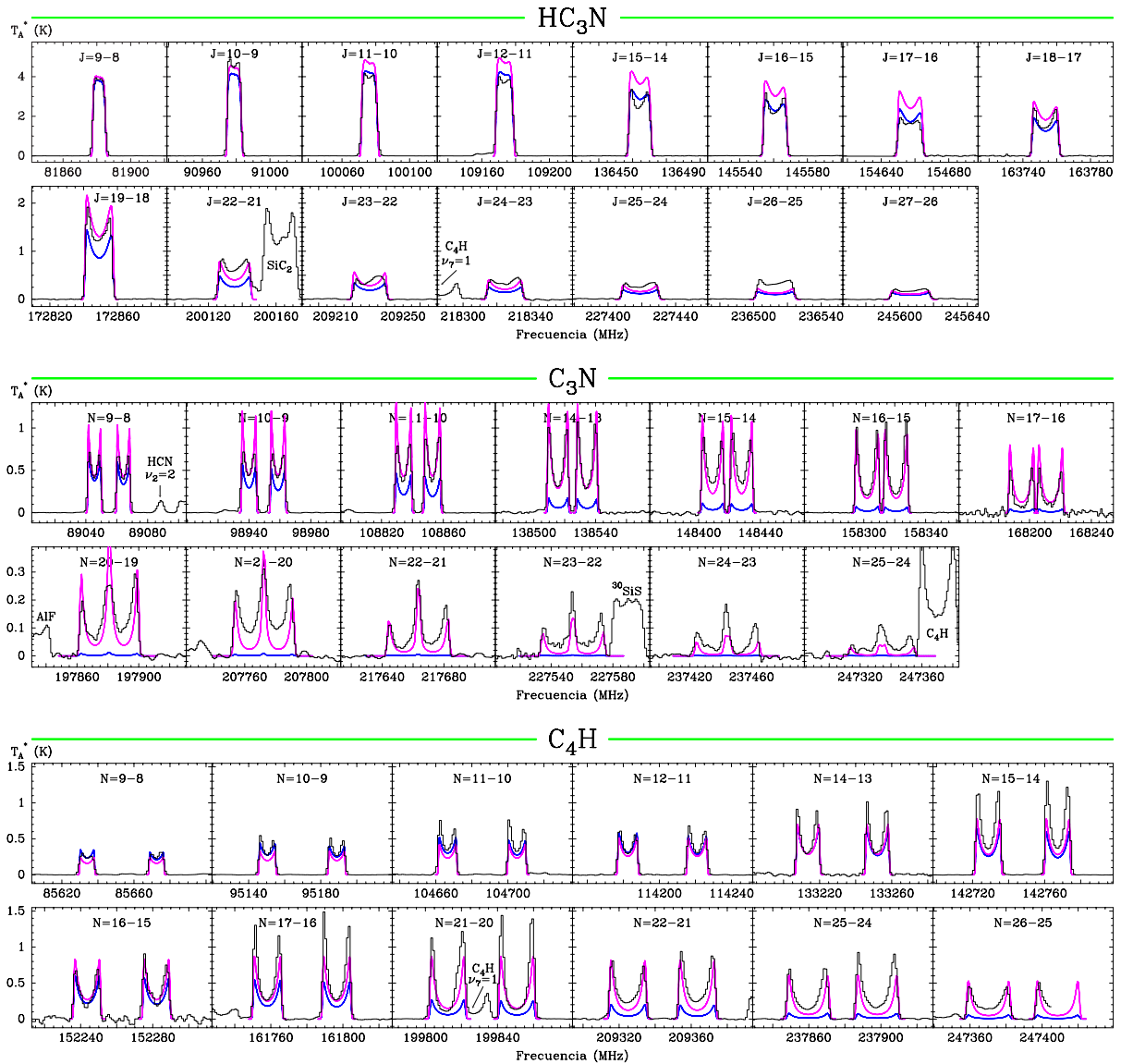


FIGURA 5.13: Líneas de rotación de HC_3N , C_3N , y C_4H observadas en IRC +10216 con el telescopio IRAM 30-m. Las líneas de color azul y magenta son los perfiles de línea calculados con el modelo LVG (ver texto).

otras envolturas circunestelares con un intenso campo de radiación infrarroja. De hecho, varias moléculas formadas en la envoltura externa de IRC +10216 han sido observadas en estados de vibración excitados (e.g. $1\text{-C}_3\text{H}$, C_4H , C_6H , C_3N , HC_3N , HC_5N , SiC_2 ; ver Tablas 5.2 y 5.3). La importancia del bombeo infrarrojo en la envoltura de IRC +10216 ha sido también puesta de manifiesto mediante cálculos de transporte de radiación de moléculas como HC_5N (Deguchi & Uyemura 1984) y H_2O (Agúndez & Cernicharo 2006). Para que este proceso sea eficiente, las moléculas deben poseer bandas de vibración fuertes situadas a longitudes de onda en que el campo de radiación sea intenso (en torno a $\sim 10 \mu\text{m}$ en el caso de la envoltura de IRC +10216; ver Cernicharo et al. 1999a y Sec. 2.5).

Si efectivamente existen regiones en forma de capas en donde la densidad se ve incrementada, obviamente ésto debe ocurrir para todas las moléculas y afectar de forma similar a la excitación de todas ellas. Por su parte, el segundo mecanismo es específico de cada molécula ya que depende de las peculiaridades espectroscópicas de cada una de ellas, i.e. del número de estados de vibración excitados, de su energía sobre el estado fundamental, y de la intensidad de las distintas bandas de vibración.

Con objeto de evaluar las consecuencias de un aumento de la densidad en la excitación molecular hemos realizado modelos de transporte de radiación para HC_3N , C_3N , y C_4H aumentando la densidad de partículas por un factor β (y disminuyendo la abundancia molecular por ese mismo factor de modo que la densidad absoluta de las moléculas bajo estudio permanece constante). De acuerdo a nuestros modelos, el incremento de la densidad efectivamente produce un aumento de la intensidad de las líneas de alto J (o N) y produce un mejor acuerdo con las observaciones en el caso de los radicales C_3N y C_4H aunque en lo que respecta a HC_3N produce líneas de alto J demasiado intensas para $\beta > 2$. En lo que sigue hemos pues adoptado un valor de β moderadamente bajo ($\beta = 1.5$), lo que da lugar a líneas de HC_3N que están razonablemente de acuerdo con las observadas (ver perfiles de línea en color magenta en Fig. 5.13). No obstante, con este leve incremento de densidad la intensidad calculada para las líneas a λ 1.3 mm de C_3N y C_4H es aún muy inferior a la observada, por lo que es necesario tener en cuenta el mecanismo de bombeo infrarrojo para estos dos radicales. Para ello hemos aproximado la estructura espectroscópica de C_3N y C_4H mediante el colapso de la estructura fina de los niveles de rotación (i.e. adoptando la estructura de una molécula lineal con un estado electrónico $^1\Sigma$) e incluyendo un estado de vibración excitado situado a λ 10 μm sobre el estado de vibración fundamental y con un valor variable de $A_{v \rightarrow 0}$ (el coeficiente de Einstein de emisión espontánea de la banda de vibración).

Hacemos notar que aunque algunos de los estados de vibración excitados de C_3N y C_4H están bien caracterizados en cuanto al espectro de rotación (Guélin et al. 1987; Yamamoto et al. 1987), la información relativa a las transiciones de vibración es escasa e incierta, especialmente en lo que respecta a la intensidad de las bandas de vibración. El radical C_4H ha sido observado en la envoltura de IRC +10216 en el primer y segundo estado de vibración excitado del modo ν_7 , para el cual la frecuencia se ha estimado entre 131 y 178 cm^{-1} (ver Cernicharo et al. 2002), mientras que el radical C_3N se ha detectado en el estado de vibración $\nu_5=1$, modo para el cual la frecuencia se ha estimado en 179 cm^{-1} (Mikami et al. 1989). No obstante, los coeficientes de Einstein de emisión espontánea para las transiciones de vibración que involucran a estos estados son desconocidas. Es más, es muy probable que estados de vibración, o incluso electrónicos, superiores en energía intervengan o incluso dominen el bombeo infrarrojo de especies como C_4H o C_3N , lo que dificultaría enormemente el tratamiento de estas moléculas de cara a la construcción de modelos de transporte de radiación. A modo de ejemplo hacemos notar que Deguchi & Uyemura (1984) han calculado de forma teórica los coeficientes de Einstein de emisión espontánea para las distintas bandas de vibración de HC_5N y han encontrado que el bombeo infrarrojo a través de la banda fundamental del modo ν_7 debería dominar la excitación de esta molécula en la envoltura de IRC +10216. Sin embargo, en la envoltura de IRC +10216 no se ha detectado el estado de vibración $\nu_7=1$ de HC_5N (para el cual se conoce el espectro de rotación; Degli Esposti et al. 2005) aunque sí el estado $\nu_{11}=1$, el cual según los cálculos de Deguchi & Uyemura (1984) posee una banda fundamental de vibración poco intensa por lo que interviene en menor grado que el modo ν_7 en el bombeo infrarrojo en la envoltura de IRC +10216. Bien podría ocurrir que el bombeo infrarrojo de HC_5N estuviera efectivamente dominado por el modo ν_7 y que el estado de vibración $\nu_{11}=1$ se poblara principalmente por decaimiento radiativo desde el estado $\nu_7=1$. Estos argumentos permiten vislumbrar cuán complejo puede resultar el tratamiento correcto del proceso de bombeo infrarrojo para moléculas con un elevado número de estados de vibración excitados, razón por la que hemos adoptado el tratamiento aproximado de incluir tan sólo un estado de vibración situado a λ 10 μm sobre el estado fundamental y con un coeficiente de Einstein de emisión espontánea para la banda de vibración $A_{v \rightarrow 0}$ que dejaremos como parámetro libre hasta conseguir reproducir las líneas observadas en la envoltura de IRC +10216.

De acuerdo a los modelos de transporte de radiación, es necesario adoptar un coeficiente de Einstein $A_{v \rightarrow 0}$ ciertamente elevado tanto para C_3N (40 s^{-1}) como para C_4H (20 s^{-1}) para poder reproducir razonablemente la intensidad de las líneas a $\lambda 1.3 \text{ mm}$ de estos dos radicales (ver perfiles de línea en color magenta en Fig. 5.13). Esto no implica necesariamente que los radicales C_3N y C_4H deban poseer sendas bandas de vibración con coeficientes de Einstein de emisión espontánea de 40 y 20 s^{-1} respectivamente, sino que el bombeo infrarrojo pudiera ocurrir a través de varias bandas de vibración con coeficientes de Einstein menores. En cualquier caso, parece claro que al menos para estos dos radicales el bombeo mediante absorción de fotones infrarrojos a estados de vibración excitados domina en gran medida la excitación de los niveles de rotación del estado de vibración fundamental, tanto más cuanto más alto en energía se encuentre el nivel de rotación. En el caso de HC_3N no resulta necesario incluir estados de vibración excitados para reproducir correctamente las líneas observadas, lo que sugiere que el bombeo infrarrojo a estados de vibración excitados no domina la excitación de las líneas de rotación del estado de vibración fundamental observadas, aunque probablemente sí resulta crucial para la excitación del estado de vibración $\nu_7=1$, observado en la envoltura de IRC +10216 (Cernicharo et al. 2000a; ver Tabla 5.2), así como para la excitación de otros estados de vibración.

En conclusión, los resultados obtenidos con los modelos de transporte de radiación LVG de HC_3N , C_3N , y C_4H indican que las líneas de rotación observadas están de acuerdo con las abundancias y distribuciones radiales calculadas para estas moléculas mediante el modelo químico de la envoltura de IRC +10216, lo que de alguna manera valida el modelo químico y las rutas que según éste dominan la formación de estas moléculas. Así, en la envoltura de IRC +10216 HC_3N se forma principalmente mediante la reacción $CN + C_2H_2$ con una abundancia máxima respecto a H_2 de 1.4×10^{-6} alcanzada a una distancia radial de $\sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}$. Por su parte, el radical C_3N parece formarse mayoritariamente a través de la fotodisociación de HC_3N con una abundancia relativa a H_2 de 4×10^{-7} (donde se ha tenido en cuenta que para reproducir las líneas de C_3N observadas es necesario disminuir la abundancia calculada con el modelo químico en un factor ~ 2) alcanzada a un radio de $\sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}$. Por último, el radical C_4H se formaría principalmente a través de la reacción $C_2H + C_2H_2$ y a partir de la fotodisociación de diacetileno (C_4H_2), alcanzando una abundancia máxima de 2.5×10^{-6} , relativa a H_2 , a una distancia radial de $\sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}$. Estas abundancias son obviamente más precisas que las derivadas a través de los diagramas de temperatura de rotación, en cuyo caso se obtienen columnas de densidad que pueden ser convertidas a abundancias relativas a H_2 a través de la columna de densidad de hidrógeno molecular $N(H_2)$, para la cual se puede estimar el valor promedio contenido en las regiones en donde se concentran la mayor parte de moléculas formadas en la envoltura externa (aproximadamente entre $10''$ y $30''$). En el caso de IRC +10216, utilizando los parámetros mostrados en la Tabla 5.4 obtenemos una columna de densidad total de H_2 (i.e. dos veces la columna de densidad radial) de $1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$, lo que permite convertir las columnas de densidad mostradas en las Tablas 5.2 y 5.3 en abundancias relativas a H_2 . Esto es tan sólo algo aproximado ya que las abundancias moleculares no permanecen constantes a lo largo del radio sino que alcanzan un valor máximo en una posición radial dada. La abundancia derivada a partir de la columna de densidad de la molécula y de $N(H_2)$ corresponde generalmente a la abundancia máxima alcanzada, dentro de un factor ~ 3 . Así, a partir de las columnas de densidad de HC_3N , C_3N , y C_4H mostradas en la Tabla 5.2 y del valor de $N(H_2)$ estimado se obtienen las siguientes abundancias relativas a H_2 : $x(HC_3N) = 4 \times 10^{-7}$, $x(C_3N) = 2.5 \times 10^{-7}$, $x(C_4H) = 4 \times 10^{-6}$, las cuales suponen hasta un factor 3-4 de diferencia con respecto a las abundancias derivadas más arriba mediante los modelos de transporte de radiación.

Tras el estudio de HC_3N , C_3N , y C_4H descrito aquí, aún queda pendiente el análisis

mediante modelos de transporte de radiación de numerosas moléculas formadas en la envoltura externa de IRC +10216, lo que permitirá derivar valores más precisos de las abundancias moleculares y validar de forma más rigurosa el modelo químico de la envoltura. Finalmente hacemos notar que mediante la comparación entre la distribución angular de la emisión calculada y la observada con interferómetros como el de IRAM de Plateau de Bure es posible restringir aún más la distribución radial de la abundancia de las moléculas y por tanto la validez de los modelos químicos, tarea a la que nos dedicaremos en un futuro próximo.

Capítulo 6

La Química del Fósforo

La idea de que somos polvo de estrellas se remonta a los años 50 cuando el ser humano comprendió que la síntesis de la mayor parte de los elementos químicos ocurre en el interior de las estrellas. Así, no es sorprendente que los elementos químicos más comunes en los seres vivos como H, O, C, N, estén entre los más abundantes del Universo. Existe, no obstante, una curiosa excepción en lo que respecta al fósforo. Este elemento está involucrado en tareas biológicas tan importantes como la transmisión de información genética o la construcción de membranas celulares, y es uno de los más abundantes en los sistemas vivos a pesar de lo cual es particularmente escaso en términos astronómicos, ya que ocupa un modesto puesto 19 en el ranking de los elementos más abundantes. Poco se conoce sobre la forma en que este elemento se encuentra en las diferentes regiones del medio interestelar y circunestelar, y sobre el modo en que se incorporó en última instancia a La Tierra para formar parte de los seres vivos. Hasta hace unos pocos años únicamente se conocía sobre la existencia de un par de moléculas con fósforo (PN y CP) en el medio interestelar o circunestelar. Afortunadamente, en los últimos años hemos visto el descubrimiento de nuevas moléculas como HCP, PO, C₂P, y PH₃, principalmente en el medio circunestelar, lo que permite discutir la química de este elemento sobre una mayor base observacional. En este capítulo presentaremos las detecciones de HCP y PH₃, ésta última de forma tentativa, en IRC +10216 y revisaremos en qué estado dejan estos descubrimientos a nuestra visión sobre la química del fósforo en el espacio.

6.1 ¿En qué forma está el fósforo en el Cosmos? - Antecedentes

Comenzaremos enumerando algunos hechos básicos sobre el fósforo. (i) El fósforo se encuentra en la tabla periódica de Mendeleiev en el mismo grupo que el nitrógeno por lo que ambos elementos poseen unas propiedades químicas análogas. La configuración electrónica de valencia de N es $2s^2 2p^3$ mientras que la de P es $3s^2 3p^3$, i.e. ambos elementos tienen 5 electrones en la capa de valencia y a ambos les restan 3 electrones para llegar al octeto. Las propiedades químicas son análogas pero no iguales, principalmente debido a que P es un elemento del tercer período de modo que tiene un mayor radio atómico que N y además dispone de orbitales vacíos de tipo d accesibles en energía lo que le dota de una mayor versatilidad a la hora de formar enlaces químicos. (ii) El fósforo pertenece junto con el hidrógeno, oxígeno, carbono, nitrógeno, y azufre al selecto grupo de los elementos biogénicos primarios, i.e. está presente en todas las formas de vida conocidas. Los compuestos de fósforo, principalmente en forma de grupo fosfato (PO_4^{-3}) derivado del ácido fosfórico (H_3PO_4), intervienen en diversas tareas biológicas esenciales. Por ejemplo, el grupo fosfato está presente en los nucleótidos, las unidades estructurales del ácido ribonucleico (ARN) y desoxirribonucleico (ADN) los cuales desempeñan entre otras la tarea de almacenamiento y transmisión de la información genética. Además, el nucleótido adenosín trifosfato (ATP) es un importante portador de energía química en múltiples rutas metabólicas. El grupo fosfato está también presente en los fosfolípidos, componentes estructurales básicos de las membranas celulares. (iii) El fósforo no es un elemento especialmente abundante en el Cosmos, concretamente el decimonoveno más abundante según Asplund et al. (2005). Es más, de entre los elementos biogénicos primarios el P es con diferencia el que posee una menor abundancia cósmica (2.3×10^{-7}) en comparación con O (4.6×10^{-4}), C (2.5×10^{-4}), N (6.0×10^{-5}), y S (1.4×10^{-5}), donde todas las abundancias están expresadas con respecto a H (ver Fig. 6.1).

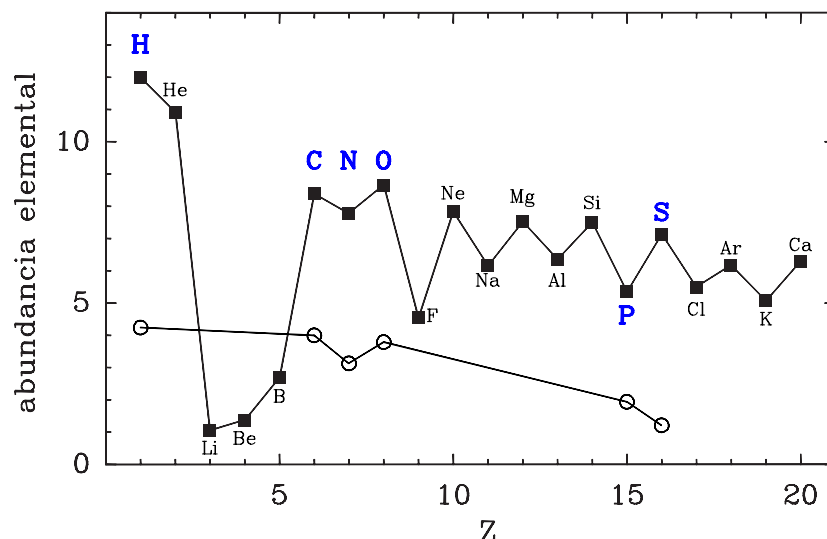


FIGURA 6.1: Comparación entre las abundancias cósmicas y las abundancias en una muestra biológica. Las abundancias de los distintos elementos, ordenados según su número atómico Z , están expresadas en escala logarítmica tomando $H = 12$ como referencia para las abundancias cósmicas (■, Asplund et al. 2005) y $C = 4$ como referencia para las abundancias en biomasa (○, Lange & Heijnen 2001). En azul se muestran los elementos biogénicos primarios. La figura ha sido adaptada a partir de Maciá (2005).

A pesar de su baja abundancia en el Cosmos, el fósforo es especialmente abundante en los seres vivos y su presencia es imprescindible para la existencia de la vida tal y como la conocemos. La evolución química de este elemento a lo largo del ciclo de vida de la materia en el Cosmos es un tema relativamente poco estudiado. Recientemente, el tema ha sido revisado por Maciá (2005) y en gran parte esta sección está basada o al menos inspirada en dicha revisión.

La evolución química del fósforo en el Universo comienza en el interior de las estrellas masivas, en donde tiene lugar la nucleosíntesis del único isótopo estable de este elemento (^{31}P). La reacción nuclear de combustión de oxígeno ($^{16}\text{O} + ^{16}\text{O} \rightarrow ^{31}\text{P} + p + 7.678 \text{ MeV}$) produce ^{31}P de manera eficiente en condiciones de combustión hidrostática ($T \sim 2 \times 10^9 \text{ K}$). No obstante, la mayor parte de ^{31}P sintetizado durante esta fase de combustión es posteriormente destruido a través de una serie de reacciones secundarias que dan lugar a la síntesis de otros núcleos, principalmente ^{28}Si y ^{32}S (Wallerstein et al. 1997). La mayor fuente de producción de ^{31}P parece ocurrir en etapas evolutivas posteriores, durante la combustión de neón y carbono en condiciones de combustión explosiva ($T \sim 2.5 \times 10^9 \text{ K}$), la cual únicamente ocurre para estrellas con una masa mayor de $\approx 15 M_{\odot}$ (Woosley et al. 2002). Al final de la vida de estas estrellas masivas, el material procesado en el interior (compuesto en gran parte por núcleos pesados entre los cuales se encuentra ^{31}P) es expulsado al medio interestelar mediante violentas explosiones en forma de supernova de tipo II, Ib, o Ic. No obstante, parte del material de la estrella (i.e. también parte del ^{31}P sintetizado) queda atrapado en el cuerpo inerte que deja la estrella al morir, ya sea una estrella de neutrones o un agujero negro. Así, a diferencia del resto de elementos biogénicos primarios, la nucleosíntesis del fósforo involucra una compleja secuencia de reacciones nucleares que tan sólo se dan en ciertas condiciones de combustión explosiva en estrellas más masivas que $\approx 15 M_{\odot}$, lo que al final conduce a una bajo rendimiento neto en la producción de ^{31}P y, por tanto, a una baja abundancia cósmica.

En el medio interestelar difuso el fósforo se encuentra principalmente en forma de átomos ionizados en fase gas. Dado que el potencial de ionización de PI es 10.5 eV y el de PII es 19.7 eV, y debido a la brusca caída del campo de radiación ultravioleta interestelar para energías

superiores a 13.6 eV (el potencial de ionización de H), el estado preferente de P en el medio interestelar es PII, en lugar de PI o PIII. La abundancia de PII derivada a partir de la observación de transiciones electrónicas en el rango ultravioleta en diversas nubes difusas es esencialmente la misma que la abundancia elemental del fósforo (Dufton et al. 1986; Lebouteiller et al. 2005), de lo que inmediatamente se extrae que la mayor parte de este elemento está en forma de PII en las nubes difusas, y que la fracción de fósforo atrapado en partículas sólidas de polvo o bien en forma de moléculas en fase gas no puede ser muy importante.

La situación es diferente en el medio interestelar denso, esto es, en nubes oscuras. El hecho de que la radiación ultravioleta interestelar no pueda penetrar en el interior de estas regiones hace poco probable que el fósforo esté ionizado, como PII. De hecho, en este tipo de nubes la mayor parte del material está en forma de moléculas en fase gas, por lo que en un principio parece razonable asumir que lo mismo pueda ocurrirle al fósforo. Así, se han llevado a cabo observaciones a longitudes de onda milimétricas en busca de nitruro de fósforo (PN) en diversas nubes oscuras, aunque en ningún caso las observaciones han resultado en la detección de esta especie (Turner et al. 1990). La abundancia de PN con respecto a la abundancia cósmica de P en las nubes observadas es menor de 4×10^{-6} - 10^{-4} , lo que implica que la molécula PN no es ni mucho menos una reserva de fósforo importante en nubes oscuras. El hecho de que originalmente la búsqueda de moléculas con fósforo en nubes oscuras se limitara a la especie PN responde al hecho de que ésta fue la primera molécula con P detectada en el medio interestelar (Turner & Bally 1987; Ziurys 1987). La detección de esta especie, no obstante, se llevó a cabo en nubes moleculares calientes (*hot cores*) en lugar de en nubes frías. El sulfuro de fósforo (PS) ha sido también buscado sin éxito en la dirección de la nube oscura L134N, en donde el límite superior derivado para la abundancia de esta especie indica que la fracción de P atrapada en forma de PS es menor de 10^{-3} (Ohishi et al. 1988).

Dado el limitado número de observaciones llevadas a cabo resulta bastante incierto conocer en qué forma se encuentra preferentemente el fósforo en las nubes oscuras. Existen varias opciones plausibles. (i) Una fracción importante de P podría estar en forma de alguna molécula en fase gas que aún no haya sido observada, e.g. PO, HCP, o PH₃. Dado que por el momento únicamente se han publicado resultados negativos sobre la búsqueda de PN o PS, ésta parece una posibilidad seria a tener en cuenta. (ii) Por otra parte, dado el carácter refractario¹ de P, resulta razonable asumir que a las bajas temperaturas de las nubes oscuras la mayor parte de este elemento no se encuentra en fase gas sino formando parte de condensados sólidos, bien como elemento constituyente de los núcleos de los granos de polvo, e.g. en forma de compuestos como Fe₃P (Lodders 2003), o bien en forma de algún tipo de hielo presente sobre los mantos de éstos, e.g. en forma del hidruro PH₃ (Turner 1991b). (iii) Asimismo, una fracción importante del fósforo en nubes oscuras podría estar en fase gas pero no en forma molecular sino como P atómico. La verificación de esto a partir de observaciones directas de transiciones electrónicas de PI se antoja hartó complicada sino imposible, ya sea a través de líneas en emisión (los niveles electrónicos excitados están poblados de forma marginal en las frías condiciones de las nubes oscuras) o de líneas en absorción (el polvo de la nube oscura extingue eficientemente

¹El adjetivo refractario se aplica habitualmente en ciencia de materiales a aquellos materiales sólidos que soportan altas temperaturas sin modificar sus propiedades físicas. También es habitual referirse a elementos refractarios como aquellos elementos químicos que por debajo de una cierta temperatura (tanto más elevada es la temperatura tanto mayor es el carácter refractario) tienden a desaparecer de la fase gas y participar en la formación de condensados sólidos. Los elementos con mayor carácter refractario son metales como Fe, Co, Ni, W, Mo, Ta, Nb, Cr, o V. Por su parte, los elementos del tercer período de la tabla periódica Al, Si, P, S tienen un mayor carácter refractario que los análogos del segundo período B, C, N, O.

la radiación ultravioleta o visible de las posibles fuentes de continuo situadas detrás de ésta). No obstante, a través de métodos indirectos, recientemente se ha sugerido que una importante reserva del nitrógeno en nubes oscuras está en forma atómica (Maret et al. 2006), por lo que no es descartable que lo mismo le suceda al fósforo. De hecho, los modelos químicos que han tratado la química de este elemento en nubes oscuras predicen que la mayor parte de P en fase gas está justamente en forma de P atómico (Millar 1991).

En el caso de nubes interestelares que albergan en su interior estrellas en formación, i.e. más calientes y evolucionadas que las nubes oscuras, existe algo más de información respecto a la forma en que se encuentra el fósforo, principalmente debido a las numerosas observaciones que se han llevado a cabo en busca de moléculas con P (PN, PH₃, HCP, PS, PO, HPO) en diversas regiones de formación estelar masiva (*hot cores*) como Orion KL, Sagittarius B2, o W51 (Hollis et al. 1980; Matthews et al. 1987; Turner & Bally 1987; Ziurys 1987; Ohishi et al. 1988; Turner et al. 1990; Turner 1991b). Estas observaciones astronómicas arrojan como única detección positiva la de la especie PN en diversas regiones de formación estelar masiva, en donde la abundancia derivada para PN con respecto a la abundancia elemental de P está en un rango 3×10^{-6} - 2×10^{-3} . La química asociada a los *hot cores* está caracterizada por la sublimación de los mantos de hielo de los granos de polvo junto con el posterior procesado químico del material sublimado a través de reacciones en fase gas. Así, la formación de PN en *hot cores* bien podría ocurrir en la superficie de los granos de polvo o mediante reacciones en fase gas. De acuerdo a los modelos químicos que se han ocupado de este problema (e.g. Charnley & Millar 1994), la formación de PN ocurre en fase gas a través de las reacciones:



No obstante, las abundancias de PN derivadas indican que la fracción de P contenida en esta molécula es muy pequeña, por lo que cabe preguntarse ¿en qué forma está la mayor parte de P en *hot cores*?. Una posibilidad razonable es que una parte importante del fósforo se encuentre en forma de hielos sólidos en los mantos de los granos de polvo, probablemente en forma de fosfina (PH₃) ya que gran parte de los hielos observados en estas regiones corresponden a hidruros o compuestos altamente hidrogenados (e.g. Gibb et al. 2000). Dado que la molécula de PH₃ en fase gas tiene sus bandas fundamentales de vibración a longitudes de onda de 4.3, 8.9, y 10.1 μm ($\nu_1 = 2321 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 992 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 2326 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4 = 1118 \text{ cm}^{-1}$; Tarrago et al. 1992; Brown et al. 2002), es de esperar que el hielo de PH₃ muestre bandas en torno a estas longitudes de onda, lo que permitiría su detección astronómica mediante observaciones en el infrarrojo así como la estimación de su abundancia. Por el momento y hasta donde llega nuestro conocimiento, no se ha producido la detección positiva de PH₃ en forma de hielo en región interestelar o circunestelar alguna, lo que en parte se debe al solapamiento en mayor o menor medida de las bandas de PH₃ con bandas intensas de otras especies abundantes en los hielos interestelares (e.g. las bandas de PH₃ en torno a 10 μm están cerca de la banda de los silicatos a 9.7 μm mientras que las bandas a 4.3 μm caen cerca de una banda de hielo de CO₂), a la pobre resolución espectral de la mayor parte de observaciones astronómicas infrarrojas, y posiblemente a una baja abundancia de PH₃ en los hielos interestelares, al menos con respecto a otras especies más abundantes como H₂O, CO, CO₂, CH₃OH, o NH₃. Es posible también que en las nubes moleculares calientes una importante fracción del fósforo esté en fase gas como P atómico, según predicen los modelos químicos de *hot cores* (Millar 1991; Charnley & Millar 1994).

Nada se conoce, desde un punto de vista observacional, sobre la forma en que se encuentra preferentemente el fósforo en sistemas protoplanetarios. Dada la compleja estructura

de estos sistemas (e.g. Bergin et al. 2007) es probable que exista una diferenciación química y que el fósforo tome distintas formas en diferentes regiones según su distancia a la protoestrella.

En el Sistema Solar, el fósforo toma diferentes formas dependiendo de la región. Así, en la atmósfera de planetas gigantes gaseosos como Júpiter o Saturno la única especie con P detectada de forma inequívoca es PH_3 , observada mediante transiciones de vibración en el infrarrojo (Bregman et al. 1975; Ridgway et al. 1976b) y a través de transiciones de rotación en el rango submilimétrico (Orton et al. 2000). La razón de mezcla de PH_3 derivada en las atmósferas de Júpiter y Saturno, 6×10^{-7} y 3×10^{-6} respectivamente (Weisstein 1996), implica que la mayor parte de P está en forma de PH_3 si las abundancias elementales son próximas a los valores solares. La elevada abundancia de PH_3 observada está de acuerdo con modelos de equilibrio químico aplicados a las regiones internas, densas y calientes, de la atmósfera de estos planetas, aunque no está de acuerdo con las predicciones del equilibrio químico para las regiones más externas, menos densas y más frías, en donde la molécula P_4O_6 debería atrapar la mayor parte de fósforo. Según parece, la escala de tiempo de mezclado vertical, que lleva material de las zonas internas a las más externas, es inferior a la escala de tiempo asociada a la transformación química de PH_3 en P_4O_6 , por lo que esta transformación está cinéticamente inhibida y la fosfina domina a lo largo de la mayor parte de la estructura vertical de las atmósferas de Júpiter y Saturno (Visscher et al. 2006). En las atmósferas de Urano y Neptuno, el límite superior derivado para la razón de mezcla de PH_3 es 2×10^{-6} (Encrenaz et al. 1996), por lo que no es descartable que la mayor parte de P esté en forma de PH_3 como ocurre en Júpiter y Saturno. En planetas rocosos del Sistema Solar la mayor parte del fósforo está atrapado en distintos tipos de minerales sólidos. En La Tierra, el fósforo es el undécimo elemento más abundante en masa y se encuentra mayoritariamente como grupo fosfato formando parte de minerales de la clase de las apatitas, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$. En la mayor parte de rocas la abundancia de P está en torno a 0.15-0.2 % en masa (Maciá et al. 1997).

Con respecto a los cuerpos menores del Sistema Solar, el análisis de meteoritos indica que en éstos el fósforo es un elemento que aparece de forma ubicua aunque con una abundancia relativamente pequeña, en torno a 0.01-1.4 % en masa. Principalmente se encuentra en forma de minerales del grupo de los fosfatos (PO_4^{-3}) en meteoritos rocosos, o del grupo de los fosfuros (P^{-3}) en meteoritos metálicos, e.g. en forma del mineral schreibersita, $[\text{Fe}, \text{Ni}]_3\text{P}_3$ (Maciá 2005). No existe demasiada información sobre la forma en que se encuentra el fósforo en el hielo de los cometas. Por el momento no se ha conseguido identificar mediante observaciones espectroscópicas ninguna especie con P en la cola de estos cuerpos.

En lo que se refiere a los últimos estadios evolutivos en la vida de las estrellas, la información disponible sobre la química del fósforo ha sido más bien escasa hasta hace unos pocos años, con tan sólo una única especie (el radical CP) detectada en la envoltura circunestelar en torno a la estrella AGB rica en carbono IRC +10216 (Guélin et al. 1990). De acuerdo al perfil de las líneas de rotación de CP observadas en IRC +10216, esta especie estaría distribuida en las regiones internas de la envoltura circunestelar, lo que entra en serio conflicto con los cálculos de equilibrio químico que predicen una abundancia muy baja para el radical CP en las regiones internas de la envoltura. De forma análoga al sistema HCN/CN , la formación de CP podría entenderse de forma más natural como producto de la fotodisociación de HCP, especie que sin embargo no consiguió ser detectada en la época en que CP fue identificada debido a la insuficiente sensibilidad de los receptores. La abundancia de CP derivada en IRC +10216 implica que esta especie contiene tan sólo un ~ 2 % de la abundancia cósmica del fósforo. Dado que en el caso de IRC +10216 la estrella progenitora no parece haber sido una estrella masiva (la masa estelar inicial ha sido estimada entre $< 2 M_\odot$ y $5 M_\odot$; Guélin et al. 1995; Weigelt et al. 1998;

Kahane et al. 2000), las reacciones nucleares en su interior no deberían consumir ni producir ^{31}P , de modo que la abundancia de este elemento en la envoltura circunestelar debería corresponder aproximadamente al valor solar. Así, la detección de esta única especie deja aún un amplio margen para el descubrimiento de otras especies que puedan atrapar parte del fósforo presente en la envoltura circunestelar.

Tras el breve recorrido realizado en esta sección a través de la evolución química del fósforo a lo largo del ciclo de vida de la materia en el Cosmos, vemos que no es mucho lo que se conoce, lo que deja abierta la puerta para nuevas contribuciones que aporten algo más de luz sobre la química de este elemento en las diferentes áreas de que se ocupa la astrofísica molecular. Motivados por las recientes detecciones de nuevas moléculas con fósforo en el medio circunestelar, en lo que resta de capítulo nos centraremos en la química del fósforo en envolturas circunestelares en torno a estrellas AGB, con particular hincapié en el caso de IRC +10216.

6.2 Equilibrio químico en la atmósfera de estrellas AGB

Dado que en este capítulo trataremos sobre la química del fósforo, principalmente en envolturas circunestelares en torno a estrellas AGB, resulta útil discutir sobre la forma en que este elemento se encuentra preferentemente en la atmósfera de este tipo de estrellas. Para ello hemos realizado cálculos de equilibrio químico para las regiones más internas de la envoltura circunestelar de una estrella AGB rica en carbono y de otra rica en oxígeno. Como perfiles radiales de temperatura y densidad de partículas hemos adoptado los utilizados para el caso de IRC +10216 (ver Sec. 5.2). En lo que respecta a la relación elemental $[\text{C}]/[\text{O}]$ se ha tomado el valor solar (0.5; Asplund et al. 2005) para la envoltura rica en oxígeno, mientras que para la envoltura rica en carbono hemos asumido un valor de 1.5. Los datos termodinámicos de las especies químicas incluidas se han tomado de diversas fuentes de la literatura (ver Sec. 5.3) con valores revisados para algunas especies con fósforo tomados de Lodders (1999, 2004).

La Fig. 6.2 muestra las abundancias, relativas al hidrógeno total, de varias especies con fósforo en función del radio para la región interna de una envoltura circunestelar rica en oxígeno y de otra rica en carbono. La química del fósforo en envolturas circunestelares en torno a estrellas AGB está en primer lugar limitada por la abundancia elemental de este elemento, para la cual hemos asumido el valor solar ($[\text{P}]/[\text{H}] = 2.3 \times 10^{-7}$; Asplund et al. 2005) ya que, de acuerdo a las teorías de nucleosíntesis estelar, en el interior de estrellas de masa moderada ($< 8 M_{\odot}$) la abundancia de este elemento no debería verse alterada mediante procesos nucleares de formación o de destrucción. En el caso de la envoltura circunestelar rica en oxígeno la mayor parte del fósforo se encuentra en forma de P atómico en las inmediaciones de la fotosfera ($1-1.5 R_{*}$) aunque a medida que nos alejamos de ésta la abundancia de P atómico disminuye como consecuencia de la caída de la temperatura y el fósforo pasa a encontrarse preferentemente en forma molecular. Así, en la región interna al radio de "congelación" de abundancias ($\lesssim 3 R_{*}$) las moléculas que atrapan una mayor fracción de P son el monóxido de fósforo (PO), el monosulfuro de fósforo (PS), el dióxido de fósforo (PO_2), y en menor medida el dímero de fósforo (P_2) y el nitruro de fósforo (PN). La abundancia calculada para esta última especie es moderadamente baja ($\sim 10^{-12}$) a $3 R_{*}$ si se utilizan los datos termodinámicos de PN recomendados por Lodders (1999). No obstante, utilizando los datos termodinámicos de PN que figuran en las tablas de NIST-JANAF (Chase 1998) la abundancia de PN se ve incrementada en 2-3 órdenes de magnitud, comportamiento que se observa igualmente en envolturas ricas en carbono. La causa principal de tan notable diferencia reside en el valor de la entalpía de formación estándar $\Delta H_f^0(298.15 \text{ K})$ de

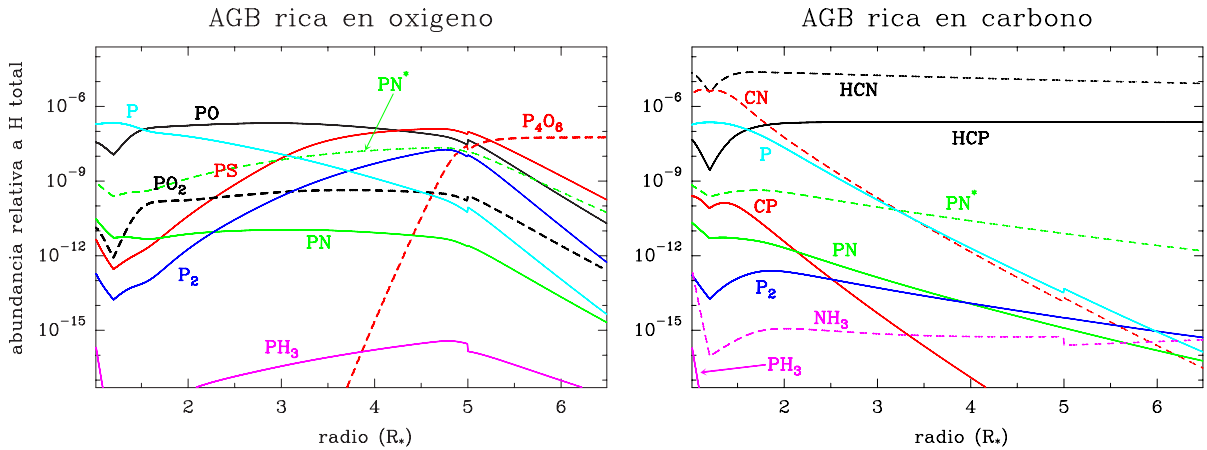


FIGURA 6.2: Abundancias en equilibrio químico de distintas especies con fósforo para la región interna de envolturas circunestelares ricas en oxígeno (izquierda) y ricas en carbono (derecha). Las abundancias están expresadas con respecto al número total de átomos de hidrógeno, i.e. $x_i = n_i / (n_H + 2n_{H_2})$, y se representan en función del radio. La línea continua de color verde corresponde a la abundancia de PN utilizando los datos termodinámicos de Lodders (1999) mientras que la línea discontinua de color verde corresponde a la abundancia de PN utilizando los datos termodinámicos "incorrectos" que figuran en la tablas termoquímicas de NIST-JANAF (Chase 1998).

PN utilizado, $171.488 \text{ kJ mol}^{-1}$ en la primera referencia y $104.78 \text{ kJ mol}^{-1}$ en las tablas de NIST-JANAF. En principio daremos una mayor credibilidad a los datos termodinámicos evaluados de forma crítica por Lodders (1999), aunque dada la incertidumbre en la entalpía de formación de PN, la abundancia en equilibrio químico de esta especie debe ser considerada como especialmente incierta. Esto tiene importantes repercusiones en cuanto al origen de esta molécula en envolturas circunestelares, bien formación en equilibrio químico en la envoltura interna o bien formación mediante química fuera del equilibrio en la envoltura externa, especialmente teniendo en cuenta que esta molécula ha sido detectada tanto en envolturas circunestelares ricas en carbono como IRC +10216 como en envolturas ricas en oxígeno como VY Canis Majoris (Guélin et al. 2000; Milam et al. 2008). Los cálculos de equilibrio químico muestran además que la molécula P_4O_6 atrapa la mayor parte del fósforo en envolturas circunestelares ricas en oxígeno a partir de $\sim 5 R_*$. No obstante, en esta región de la envoltura la composición química está muy probablemente alejada de la de equilibrio químico, lo que implicaría que el compuesto P_4O_6 no es una reserva de fósforo importante en envolturas ricas en oxígeno.

En el caso de estrellas AGB ricas en carbono la mayor parte del fósforo está igualmente en forma de P atómico en las regiones de la atmósfera próximas a la fotosfera ($1-1.5 R_*$), aunque en regiones más alejadas nuevamente este elemento, al igual que la mayor parte de elementos, pasa a estar en forma molecular. En este caso, el tipo de moléculas formadas es radicalmente diferente al tipo de compuestos formados en envolturas ricas en oxígeno. Así, en la región en que el material se encuentra en equilibrio químico ($\lesssim 3 R_*$) prácticamente todo el fósforo disponible se encuentra en forma de HCP, el compuesto análogo al cianuro de hidrógeno (HCN). De hecho, según muestra la Fig. 6.2 los sistemas HCN/CN y HCP/CP se comportan de manera muy similar ya que las especies con una configuración electrónica de capa cerrada (HCN o HCP) atrapan una elevada fracción del elemento N o P mientras que los radicales (CN o CP) alcanzan una abundancia baja, excepto en las regiones más calientes cercanas a la fotosfera de la estrella AGB. El resto de moléculas tienen una abundancia muy inferior a la de HCP, e.g. CP, PN, y P_2 alcanzan abundancias en torno a 10^{-12} en la región del radio de "congelación" de abundancias ($\sim 3 R_*$). En el caso del nitruro de fósforo (PN) la abundancia calculada es muy sensible al valor de la entalpía de formación estándar de PN utilizada. Así, dando credibilidad a los datos

recogidos en las tablas de NIST-JANAF, que otorgan una mayor estabilidad a la molécula de PN, la abundancia de esta especie (PN* en la Fig. 6.2) en la región de equilibrio químico asciende hasta 10^{-10} - 10^{-9} .

Por último, merece la pena hacer notar que la abundancia en equilibrio químico de fosfina (PH₃), tanto en envolturas circunestelares ricas en oxígeno como en envolturas ricas en carbono, es muy pequeña ($< 10^{-15}$). Este hecho tiene una especial relevancia con vistas a la discusión sobre la formación de PH₃ en la envoltura circunestelar de IRC +10216, la cual obviamente no puede tener lugar en equilibrio químico en las regiones más internas de la envoltura.

6.3 Identificación de HCP y de PH₃ en IRC +10216

A continuación presentamos la detección de HCP y de PH₃, esta última de forma tentativa, en la envoltura circunestelar de IRC +10216. La detección de estas dos especies, descrita en Agúndez et al. (2007, 2008b), se llevó a cabo mediante la observación de diversas líneas de rotación con el telescopio IRAM 30-m y suponen la primera identificación de HCP y PH₃ fuera del Sistema Solar.

HCP es una molécula lineal con una configuración electrónica de capa cerrada, i.e. posee un estado electrónico fundamental $^1\Sigma$. Esta especie química fue sintetizada por primera vez con éxito en el laboratorio por Gier (1961) lo que permitió su posterior caracterización espectroscópica. El espectro de rotación ha sido estudiado de forma extensiva en el laboratorio (Tyler 1964; Dréan et al. 1996; Bizzocchi et al. 2001, 2005), lo que deja abierta la puerta a la búsqueda astronómica de esta molécula. El momento dipolar eléctrico permanente ha sido medido en el laboratorio y es moderadamente bajo, 0.390 ± 0.005 D (Tyler 1964), notablemente inferior al momento dipolar de HCN (~ 3.0 D) lo que en gran parte se debe a la menor electronegatividad del fósforo con respecto a la del nitrógeno. La constante de rotación de HCP es ~ 20 GHz de modo que las transiciones $J=2-1$ a $J=7-6$ en el rango milimétrico tienen una energía del nivel superior E_{up}/k de 6-54 K, lo que hace posible la búsqueda astronómica de esta especie a longitudes de onda milimétricas en regiones frías o moderadamente calientes. Por otra parte, el hecho de poseer un momento dipolar bajo hace que las líneas de rotación sean poco intensas, de modo que se necesita de una columna de densidad de HCP elevada que resulte en líneas suficientemente intensas como para poder ser detectadas.

La identificación de HCP en IRC +10216 se llevó a cabo mediante la búsqueda de las líneas de rotación $J=2-1$, $4-3$, $5-4$, $6-5$, y $7-6$ con el telescopio IRAM 30-m. La transición $J=3-2$ a 119.9 GHz no fue observada ya que cae fuera del rango de frecuencias accesible a los receptores del telescopio IRAM 30-m y además está situada cerca de la línea atmosférica 1_1-1_0 de O₂. Las observaciones se llevaron a cabo en Enero de 2007 utilizando los cuatro pares de receptores heterodinios de tipo SIS de que dispone el telescopio IRAM 30-m, y que operan en las bandas de λ 3, 2, y 1.3 mm. Los receptores fueron optimizados para trabajar en la banda lateral inferior (LSB) como banda lateral única (SSB), con un rechazo de la banda imagen superior a 20 dB a λ 3 mm y de ~ 10 dB a λ 1.3 mm. Como espectrómetro se utilizó un banco de filtros que ofrece una resolución espectral de 1 MHz con un ancho de banda de 512 MHz, para las observaciones a λ 3 y 2 mm, y un autocorrelador que ofrece el mismo ancho de banda con una resolución espectral de 1.25 MHz. Durante las observaciones se realizaron desplazamientos de la frecuencia del oscilador local de forma habitual con objeto de identificar aquellas líneas provenientes de

la banda imagen. Las observaciones se llevaron a cabo en el modo de conmutación del espejo secundario (*wobbler-switching*) con una fase de 0.5 Hz y con la posición de *offset* alejada 3' en la dirección de azimut. El apuntado y la posición del foco del telescopio se comprobaron de forma periódica, cada 2-3 h, mediante un barrido en azimut y elevación de Saturno y del cuásar OJ 287. La calibración de la escala de intensidades se realizó mediante una carga caliente, una carga fría, y el programa de transmisión atmosférica instalado en el telescopio IRAM 30-m (Cernicharo 1985). La intensidad, una vez calibrada, se expresa en términos de T_A^* , i.e. la temperatura de antena corregida de la absorción de la atmósfera y de las pérdidas de la antena.

La principal motivación para llevar a cabo la búsqueda de HCP en IRC +10216 es que los modelos de equilibrio químico predicen que esta especie es la mayor reserva de fósforo en la atmósfera de estrellas AGB ricas en carbono. De hecho, la búsqueda de HCP en diversas fuentes astronómicas ha sido llevada a cabo con anterioridad por diversos autores (Hollis et al. 1981; Guélin et al. 1990; Turner et al. 1990), aunque sin éxito debido a la limitada sensibilidad de las observaciones de la época. En nuestro caso, la detección positiva de HCP en IRC +10216 se debió principalmente al bajo nivel de ruido de los receptores del telescopio IRAM 30-m junto con las excelentes condiciones meteorológicas que se dieron durante las observaciones (durante la mayor parte del tiempo la opacidad a 225 GHz en la dirección del zenit fue menor de 0.1). La observación de líneas en emisión a las frecuencias de las transiciones $J=4-3$ a $J=7-6$ confirma de forma inequívoca la detección de HCP en IRC +10216. Por su parte, la transición $J=2-1$ fue tan sólo observada de forma marginal, con una relación señal:ruido de $\sim 2\sigma$ (el nivel de ruido rms del espectro es 3 mK, en T_A^* y para una resolución espectral de 1 MHz, mientras que la intensidad de la línea susceptible de ser asignada a la transición $J=2-1$ es ~ 7 mK). Las líneas de HCP observadas se muestran en el panel izquierdo de la Fig. 6.3 junto con el perfil de línea resultante del ajuste mediante el método SHELL implementado en el programa CLASS del software GILDAS. Los parámetros de línea derivados figuran en la Tabla 6.1.

La fosfina (PH₃) es una molécula estable, con una configuración electrónica de capa cerrada, bien conocida en los laboratorios de química terrestres. Posee una estructura de rotor simétrico *oblate*, i.e. sus niveles de rotación vienen descritos por dos números cuánticos J y K y únicamente están permitidas transiciones radiativas entre niveles con igual número cuántico K ($\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = 0$). A su vez, los grupos de niveles con igual valor de K están agrupados en dos especies distintas: **orto** ($K = 3n$, donde n es un número entero) y **para** ($K \neq 3n$), entre las cuales tanto las transiciones radiativas como las promovidas por colisiones inelásticas con otras partículas están rigurosamente prohibidas. El espectro de rotación de PH₃ ha sido estudiado de forma extensiva en el laboratorio, de forma que ha sido posible observar líneas tan débiles como las correspondientes a las transiciones "prohibidas" $\Delta J = 0$ $\Delta K = \pm 3$ así como medir de forma precisa la estructura hiperfina debida al spin nuclear de ¹H y ³¹P (Cazzoli & Puzzarini 2006 y referencias en el artículo). A diferencia del amoniaco (NH₃), la fosfina no muestra evidencia de desdoblamiento de sus niveles de rotación por efecto del movimiento de inversión. En lo que respecta al momento dipolar eléctrico, Davies et al. (1971) han medido un valor de 0.57395 ± 0.0003 D para PH₃, i.e. menor que el momento dipolar de NH₃ (~ 1.5 D).

A pesar de la baja abundancia de PH₃ predicha por los cálculos de equilibrio químico tanto en la atmósfera de estrellas AGB ricas en carbono como en la de estrellas AGB ricas en oxígeno, es razonable esperar que esta molécula pueda estar presente en envolturas circunestelares como la de IRC +10216 en base a la elevada abundancia observada para la especie análoga NH₃ (Hasegawa et al. 2006), para la cual los cálculos de equilibrio químico también predicen una abundancia muy baja (ver Fig. 6.2). La búsqueda de PH₃ en IRC +10216

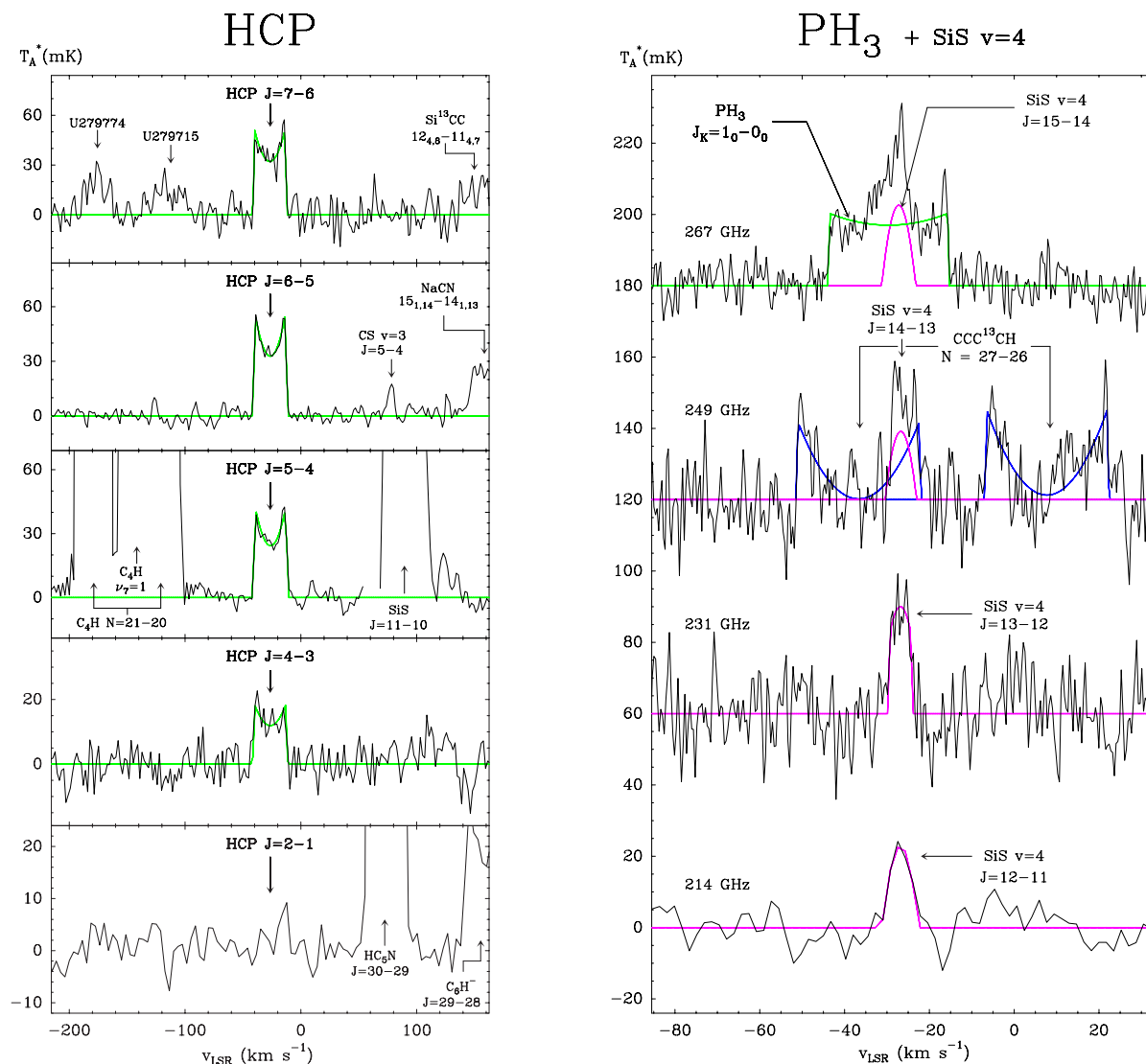


FIGURA 6.3: Líneas de HCP (izquierda) y PH_3 (derecha) observadas en IRC +10216 con el telescopio IRAM 30-m. Las líneas continuas de color verde, magenta, y azul corresponden a ajustes a los perfiles de línea observados realizados con el método SHELL del programa de reducción de datos CLASS. La transición $J=2-1$ de HCP está observada tan sólo de forma marginal. La transición 1_0-0_0 de PH_3 a 267 GHz aparece solapada con la transición $J=15-14$ de SiS en el estado de vibración $v=4$, la cual no obstante muestra una anchura notablemente inferior a la línea de PH_3 , como demuestra la observación de las líneas de rotación de SiS $v=4$ inmediatamente más bajas en J .

se llevó a cabo mediante la observación de la transición fundamental de rotación $J_K=1_0-0_0$ a 266944.5 MHz. Inicialmente se realizaron observaciones preliminares con el telescopio IRAM 30-m en Mayo de 2007 con una resolución espectral de 1.25 MHz, las cuales dieron como resultado la detección positiva de emisión a la frecuencia de la transición 1_0-0_0 de PH_3 . La línea observada mostraba no obstante un perfil poco usual ya que no consistía en un perfil de doble pico, parabólico, o con máximo plano como es común para las líneas observadas en IRC +10216.

Motivados por este resultado decidimos llevar a cabo nuevas observaciones con una mayor resolución espectral para poder resolver de forma adecuada el extraño perfil de línea observado. Estas observaciones se realizaron en Febrero y Abril de 2008 utilizando los receptores que operan a λ 1.3 mm C270/D270 del telescopio IRAM 30-m, los cuales fueron optimizados para trabajar con la banda lateral inferior (LSB) como banda lateral única (SSB) con un rechazo de la banda imagen de ~ 10 dB. Dado que la línea a observar posee una intensidad

TABLA 6.1: Parámetros de línea de HCP y PH₃ (+ SiS $v=4$) en IRC +10216.

Molécula	Transición	Frecuencia (MHz)		v_{exp}^a km s ⁻¹	$\int T_A^* dv$ K km s ⁻¹	HPBW , ,	$B_{\text{eff}}/F_{\text{eff}}$
		Calculada	Observada				
HCP	$J=2-1$	79903.292			< 0.20	31	0.83
	$J=4-3$	159802.534	159802.5(5)	14.8(9)	0.42(3)	15	0.71
	$J=5-4$	199749.369	199749.2(4)	14.2(7)	0.88(3)	12	0.65
	$J=6-5$	239693.673	239693.7(3)	14.0(5)	1.17(3)	10	0.56
	$J=7-6$	279634.939	279635.3(4)	13.9(7)	1.09(5)	9	0.48
PH ₃	$J_K=1_0-0_0$	266944.514	266944.5(3)	14.1(3)	0.51(2)	9	0.51
SiS $v=4$	$J=15-14$	266941.754	266942.4(7)	4.0(7)	0.12(2)	9	0.51
	$J=14-13$	249155.372	249155.6(4)	3.5(4)	0.09(2)	10	0.55
	$J=13-12$	231366.976	231367.2(3)	2.7(3)	0.15(2)	11	0.57
	$J=12-11$	213576.710	213576.9(5)	3.5(5)	0.13(3)	12	0.61

El número entre paréntesis es la incertidumbre (1σ) en unidades de los últimos dígitos. Las frecuencias observadas son frecuencias en reposo, i.e. están corregidas de la velocidad sistémica de IRC +10216 (26.5 km s⁻¹). ^a El parámetro v_{exp} corresponde a la mitad de la anchura de línea a nivel cero.

moderadamente baja, $T_A^* \sim 40$ mK, y un perfil poco usual, resultaba de extrema importancia identificar cualquier contribución a la emisión proveniente de la banda imagen, para lo cual los receptores fueron sintonizaron durante las observaciones a frecuencias separadas por 80 MHz. El hecho de que los espectros sintonizados a distintas frecuencias mostraran la misma emisión centrada a 266.944 GHz confirma de forma inequívoca que no existe una contribución significativa de la banda imagen. Como espectrómetro se utilizó un autocorrelador con una resolución espectral de 320 kHz. Las observaciones se llevaron a cabo utilizando el modo de conmutación del espejo secundario (*wobbler-switching*) con una fase de 0.5 Hz y con la posición de *offset* alejada 3' de la fuente en la dirección de azimut. El apuntado y la posición del foco del telescopio se comprobaron de forma periódica, cada 1-2 h, apuntando hacia Saturno, el cual durante las observaciones se encontraba en una posición del cielo relativamente cercana ($< 10^\circ$) a IRC +10216. El espectro final obtenido, tras un tiempo de integración de ~ 20 h (que incluye el tiempo de observación de la posición de *offset*), se muestra en la parte superior del panel derecho de la Fig. 6.3.

La emisión observada a 266.944 GHz puede interpretarse como el solapamiento de una línea con un ligero perfil de doble pico y con una anchura de $\Delta v \sim 30$ km s⁻¹, característico de líneas ópticamente delgadas de moléculas distribuidas por la envoltura externa de IRC +10216 (e.g. HNC, SiC₂), y otra línea más estrecha ($\Delta v \sim 5$ km s⁻¹) típica de moléculas en estados de vibración excitados cuya emisión se origina en las regiones cercanas a la estrella. Esta última línea fue identificada como la transición $J=15-14$ de SiS en el estado de vibración $v=4$, de acuerdo a los datos espectroscópicos derivados en el laboratorio para el monosulfuro de silicio (Sanz et al. 2003; Müller et al 2007). Esta identificación es consistente con observaciones previas de líneas de rotación de SiS en diversos estados de vibración excitados, hasta $v=3$, en IRC +10216 (Turner 1987; Cernicharo et al. 2000a; Fonfría et al. 2006). Estas líneas tienen anchuras típicas $\Delta v < 10$ km s⁻¹, lo que implica que la emisión se origina en las regiones más internas de la envoltura circumestelar donde el gas aún no ha alcanzado la velocidad terminal de expansión de 14.5 km s⁻¹. Con el objeto de cuantificar la contribución de la línea $J=15-14$ de SiS $v=4$ a la emisión a 266.944 GHz observamos con la misma resolución espectral, 320 kHz, las transiciones

inmediatamente inferiores en J ($J=14-13$ y $J=13-12$) de SiS $v=4$. En el panel derecho de la Fig. 6.3 se muestran estas dos líneas junto con la transición $J=12-11$ de SiS $v=4$ observada previamente en Enero de 2005 con una resolución espectral de 1.25 MHz, mientras que los parámetros de línea derivados mediante el ajuste con el método SHELL del programa CLASS se encuentran detallados en la Tabla 6.1. Estas observaciones demuestran que las líneas de SiS $v=4$ son especialmente estrechas, el parámetro v_{exp} es $\sim 3-4$ km s $^{-1}$, lo que está de acuerdo con la interpretación de que la transición $J=15-14$ de SiS $v=4$ únicamente contribuye a una parte de la emisión detectada a 266.944 GHz.

Con esto en mente, la línea observada a 266.944 GHz ha sido ajustada a dos componentes, una estrecha que corresponde a la transición de SiS en el estado de vibración $v=4$, y otra más ancha con un parámetro de anchura de línea $v_{\text{exp}} = 14.1 \pm 0.3$ km s $^{-1}$ que está de acuerdo con la velocidad de expansión de la envoltura de IRC +10216 (14.5 km s $^{-1}$; Cernicharo et al. 2000a) y cuya frecuencia en reposo, 266944.5 ± 0.3 MHz, coincide con la frecuencia de laboratorio de la transición 1_0-0_0 de PH $_3$. La estructura hiperfina de esta transición debida al spin nuclear de ^1H y ^{31}P no está resuelta de forma espectral en las observaciones de IRC +10216 ya que la separación entre las componentes hiperfinas es menor de 0.2 km s $^{-1}$ en velocidad radial equivalente (Cazzoli & Puzzarini 2006), lo cual es inferior a la resolución espectral utilizada y muy inferior a la anchura total de la línea. El buen acuerdo entre la frecuencia de la línea observada y la frecuencia de laboratorio de la transición 1_0-0_0 de PH $_3$ es la mayor evidencia a favor de la detección de fosfina en IRC +10216.

La identificación de la línea $J=15-14$ de SiS $v=4$ puede ser considerada como segura ya que es consistente con la observación de las tres transiciones inferiores en J de SiS en el mismo estado de vibración. La identificación de la línea de PH $_3$ es menos segura en tanto que es la única línea de esta molécula detectada, de modo que es posible que pertenezca a alguna otra especie. Existen varias transiciones con frecuencias cercanas a la transición 1_0-0_0 de PH $_3$ y que a priori podrían ser susceptibles de ser asignadas a la línea observada en IRC +10216. No obstante, la mayor parte de ellas, como SO $_2$ $30_{9,21}-31_{8,24}$ a 266943.344 MHz o CH $_3$ CH $_2$ CN $15_{4,12}-15_{2,13}$ a 266951.639 MHz, pueden ser descartadas con seguridad debido a que no se ha detectado ninguna otra línea de estas especies en todo el rango milimétrico del que disponemos de datos sobre IRC +10216. Una transición más plausible es $J=29-28$ $\ell=0^e$ de HC $_3$ N en el estado de vibración excitado $\nu_7=4$, que cae a 266943.313 MHz (Mbosei 2000). En IRC +10216 se han observado varias transiciones de HC $_3$ N en los estados de vibración $\nu_7=1$ y $\nu_7=2$ (Cernicharo et al. 2000a), aunque no en estados de vibración superiores $\nu_7>2$. En cualquier caso es posible descartar que la línea de HC $_3$ N $\nu_7=4$ contribuya de forma importante a la emisión a 266.944 GHz en base al límite superior de $T_A^* < 6$ mK para la transición $J=26-25$ $\ell=0^e$ de HC $_3$ N $\nu_7=4$ a 239370.171 MHz.

La identificación de PH $_3$ se sustenta en la asignación de la línea en emisión observada a 267 GHz a la transición de rotación $J=1-0$. Esta misma línea en emisión ha sido observada por Tenenbaum & Ziurys (2008) en la envoltura de IRC +10216 y de CRL 2688 y ha sido igualmente asignada a la misma transición de PH $_3$. En cualquier caso, sería muy deseable detectar alguna otra transición de esta molécula para confirmar definitivamente la presencia de fosfina en la envoltura circumestelar de IRC +10216. La transición $J=2-1$ de PH $_3$ a 534 GHz no se puede observar desde tierra debido a la elevada opacidad de la atmósfera terrestre a esta frecuencia. La siguiente transición, $J=3-2$, cae a 800 GHz y sí que puede ser observada desde tierra a pesar de que la transmisión atmosférica a esta frecuencia es limitada. Así, decidimos llevar a cabo observaciones a 800 GHz con vistas a detectar la transición $J=3-2$ y confirmar definitivamente la identificación de PH $_3$. Las observaciones se llevaron a cabo en Enero de 2008

con el telescopio Caltech Submillimeter Observatory (CSO), situado en Mauna Kea (Hawaii). Se utilizó un receptor heterodino SIS que trabaja en banda lateral doble (DSB) y un espectrómetro de transformada de Fourier (*Fast Fourier Transform Spectrometer*; FFTS) que proporciona una resolución espectral de 0.12 MHz y un ancho de banda de 1 GHz. El modo de observación utilizado fue el de conmutación del espejo secundario (*wobbler-switching*) con una fase de 1.2 Hz y con la posición de *offset* alejada 3' de la posición de la fuente. El apuntado del telescopio se comprobó mediante un barrido en azimut y elevación sobre Saturno. El tamaño del haz principal del telescopio CSO a 800 GHz es 11.5" mientras que la eficiencia del haz principal B_{eff} es 0.28. A pesar de que las condiciones meteorológicas fueron razonablemente buenas durante las observaciones (la opacidad del cielo en la dirección del zenit a 225 GHz fue típicamente 0.04-0.08), no fue posible obtener un espectro final con un nivel de ruido suficientemente bajo como para descartar o confirmar la detección de PH₃ en IRC +10216 mediante la observación de la transición $J=3-2$. El espectro obtenido finalmente a 800 GHz con el telescopio CSO se muestra en la parte inferior del panel derecho de la Fig. 6.4.

6.4 La química del fósforo en IRC +10216

En esta sección realizaremos un análisis sobre la química del fósforo en la envoltura circunestelar de IRC +10216 en base a un modelo químico de la envoltura, que nos permitirá vislumbrar cuáles son los mecanismos más plausibles mediante los cuales se forman las distintas moléculas, y en base a modelos de transporte de radiación para las moléculas con fósforo observadas, los cuales nos proporcionarán una estimación de la abundancia, condiciones de excitación, y distribución más probable.

El modelo químico de la envoltura circunestelar de IRC +10216 se encuentra descrito en la Sec. 5.4. Aquí únicamente describiremos la parte relativa a la química del fósforo. En el modelo se han incluido 45 especies químicas con fósforo, las cuales se encuentran recogidas en la Tabla 6.2. Las reacciones químicas incluidas en que participan especies con fósforo se han tomado esencialmente de la base de datos de UMIST (Woodall et al. 2007). Las constantes cinéticas para algunas de estas reacciones provienen de experimentos de laboratorio, principalmente aquellas que involucran a los cationes PH_n⁺ (Thorne et al. 1983; Smith et al. 1989). Para otras reacciones que no se han estudiado en el laboratorio, principalmente reacciones neutro-neutro como O + PH → PO + H, N + PO → PN + O, las constantes cinéticas son simples estimaciones basadas en reacciones análogas con nitrógeno (Millar et al. 1987; Millar 1991). Hemos incluido también la siguiente reacción:



con una constante cinética de $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, igual a la de la reacción análoga con nitrógeno N + CN → N₂ + C (Baulch et al. 1992). Esta reacción es exotérmica por 34.4 kJ mol⁻¹ según los datos termodinámicos que figuran en las tablas de NIST-JANAF (Chase 1998), y utilizando la entalpía de formación de PN recomendada por Lodders (1999), de modo que puede ser suficientemente rápida a las bajas temperaturas de la envoltura externa de IRC +10216. La reacción análoga entre P y CN, considerada previamente en Agúndez et al. (2007), no ha sido incluida aquí ya que, utilizando los datos termodinámicos de las fuentes citadas arriba, resulta ser endotérmica por 136.7 kJ mol⁻¹. La siguiente reacción:



TABLA 6.2: Especies con fósforo incluidas en el modelo químico.

P	HCP	HC ₃ P	PS	PH ₃ ⁺	PCH ₃ ⁺	PC ₂ H ₃ ⁺	PO ⁺	PNH ₂ ⁺
PH	CH ₂ PH	C ₄ P	HPS	PH ₄ ⁺	PCH ₄ ⁺	PC ₂ H ₄ ⁺	HPO ⁺	PNH ₃ ⁺
PH ₂	C ₂ P	PN	P ⁺	CP ⁺	C ₂ P ⁺	PC ₃ H ⁺	H ₂ PO ⁺	PS ⁺
PH ₃	HC ₂ P	PO	PH ⁺	HCP ⁺	HC ₂ P ⁺	C ₄ P ⁺	PN ⁺	HPS ⁺
CP	C ₃ P	HPO	PH ₂ ⁺	PCH ₂ ⁺	PC ₂ H ₂ ⁺	PC ₄ H ⁺	HPN ⁺	H ₂ PS ⁺

ha sido incluida con una constante cinética igual a la medida de forma experimental para la reacción análoga $CN + C_2H_2$ (Sims et al. 1993). Esta reacción ha sido estudiada desde un punto de vista teórico por Yu et al. (2006), quienes han encontrado que la formación de HC₃P puede ocurrir sin barrera de activación. Finalmente, las tasas de fotodisociación y fotoionización han sido tomadas bien de la base de datos UMIST (Woodall et al. 2007) o bien aproximadas según la expresión:

$$\Gamma_i = \alpha_i \exp(-1.7A_V) s^{-1} \quad (6.5)$$

donde A_V es la extinción visual mientras que las tasas para un medio completamente expuesto al campo ultravioleta α_i se han asumido como $10^{-9} s^{-1}$ para los procesos de disociación y como $10^{-10} s^{-1}$ para los procesos de ionización, de acuerdo a la aproximación realizada por MacKay & Charnley (2001).

En primer lugar vamos a discutir acerca de la química del fósforo en las regiones más internas de la envoltura circunestelar de IRC +10216, ya que lo que ocurra en estas regiones va a condicionar el tipo de moléculas que nos vamos a encontrar en las regiones más externas así como sus abundancias. Las dos especies que atrapan la mayor parte del fósforo en la envoltura interna de IRC +10216 son HCP y PH₃, aunque mientras para la primera molécula esto es prácticamente seguro para la segunda las evidencias a favor de esto son un tanto cuestionables. En lo que respecta a la fosfina (PH₃), se ha detectado una única línea. Aunque la coincidencia entre la frecuencia de la posición central de la línea observada y la frecuencia de laboratorio de la transición $J_K=1_0-0_0$ de PH₃ es muy buena, existe una duda razonable sobre la identificación de esta molécula ya que la línea observada pudiera pertenecer a otra especie sin identificar. En lo que resta, no obstante, asumiremos que la identificación es correcta y que la molécula PH₃ ha sido efectivamente detectada en la envoltura de IRC +10216. Dado que la línea de PH₃ observada se encuentra solapada con una línea más estrecha correspondiente a la transición $J=15-14$ de SiS en el estado de vibración $v=4$, no es fácil apreciar la forma del perfil de la línea de PH₃, y por tanto no es fácil extraer conclusiones acerca de la distribución de PH₃ en la envoltura en base al perfil de línea. De acuerdo a los cálculos de equilibrio químico presentados en la Sec. 6.2 la abundancia de PH₃ en las regiones internas de envolturas circunestelares de estrellas AGB, tanto ricas en carbono como ricas en oxígeno, es despreciable (ver Fig. 6.2). A pesar de todo esto, encontramos más razonable que esta molécula se forme en regiones internas de la envoltura y no en la envoltura externa por varias razones. En primer lugar, los modelos químicos predicen una abundancia despreciable de PH₃ en la envoltura externa (e.g. MacKay & Charnley 2001; Agúndez et al. 2007), aunque esto bien pudiera deberse a que en los modelos químicos faltan por incluir vías adecuadas que den lugar a la formación de PH₃. En segundo lugar, en la misma situación que PH₃ se encuentran otros hidruros observados en la envoltura de IRC +10216 (CH₄, NH₃, SiH₄, H₂S, y H₂O, aunque el origen de esta última molécula se abre a múltiples conjeturas; ver e.g. Agúndez & Cernicharo 2006), para los cuales tanto los cálculos de equilibrio químico para la envoltura interna como los modelos de cinética química de la envoltura externa

predicen abundancias muy por debajo de las observadas. Dada su condición de moléculas ricas en hidrógeno, lo más razonable es suponer que su formación tiene lugar sobre la superficie de los granos de polvo, i.e. que se encuentran distribuidas en la envoltura a partir de la región de condensación del polvo. Por último, el perfil de la línea de PH_3 , lejos de resultar concluyente en cuanto a la distribución de esta molécula, sí permite apreciar que una vez sustraída la línea de $\text{SiS } v=4$ existe una emisión apreciable en el rango central de velocidades, lo que permite descartar que la distribución de PH_3 sea similar a la de moléculas distribuidas exclusivamente en la envoltura externa, como e.g. C_4H (nótese en la Fig. 6.3 cómo las líneas de CCC^{13}CH tienen un marcado perfil de doble pico sin apenas emisión a velocidad cero). En el caso de HCP, la detección de esta molécula es segura ya que se han detectado 4 líneas de forma muy clara. El perfil y la intensidad relativa de las líneas observadas únicamente puede reproducirse asumiendo que esta especie se encuentra presente en las regiones internas de la envoltura, ya que asumiendo que HCP se encuentra únicamente distribuida en la envoltura externa el perfil de las líneas tendría un carácter de doble pico mucho más marcado y además la intensidad de las líneas de bajo J , con respecto a las líneas de alto J , sería notablemente superior a la observada. Los cálculos de equilibrio químico predicen además que esta molécula atrapa la mayor parte del fósforo en la regiones más internas de la envoltura, en donde es posible asumir que la composición química viene dada por el equilibrio químico. Estas razones son más que suficientes para concluir que HCP está distribuida en la envoltura desde las regiones más internas.

Tras concluir que las moléculas de PH_3 y HCP se encuentran distribuidas a partir de la envoltura interna, hemos realizado modelos de transporte de radiación para derivar la abundancia de estas especies. Los detalles del modelo físico utilizado se encuentran descritos en la Sec. 5.2. En el caso de PH_3 hemos considerado por separado las especies *orto* (*o*- PH_3) y *para* (*p*- PH_3), y hemos asumido que la relación de abundancias *o/p* entre ambas especies es igual al valor estadístico, 1:1. Hemos incluido niveles de rotación en el estado de vibración fundamental hasta $J=7$ para la especie *orto* y hasta $J=5$ para la especie *para*. Las energías de los niveles han sido calculadas a partir de las constantes espectroscópicas derivadas por Cazzoli & Puzzarini (2006). Como coeficientes de des-excitación vía colisiones con átomos de He y moléculas de H_2 hemos adoptado para *o*- PH_3 (*p*- PH_3) los valores calculados para colisiones de *o*- NH_3 (*p*- NH_3) con He (Machin & Roueff 2005) y con *p*- H_2 (Danby et al. 1988), corregidos para el caso en que se ignora el desdoblamiento por inversión, el cual es muy importante en el caso del amoniaco pero no para la fosfina. En el caso de HCP hemos incluido los 50 primeros niveles de rotación del estado de vibración fundamental con las energías de éstos calculadas a partir de las constantes espectroscópicas derivadas por Bizzocchi et al. (2005). Los coeficientes de des-excitación por colisiones con He y H_2 se han tomado de los cálculos realizados recientemente por Hammami et al. (2008a, b) para los 11 primeros niveles de rotación y temperaturas entre 10 y 70 K (HCP–He) y para los 16 primeros niveles y temperaturas entre 20 y 200 K (HCP– H_2). Los coeficientes de colisión para transiciones hasta el nivel $J=49$ se han obtenido mediante la aproximación súbita de orden infinito (IOS; *Infinite Order Sudden*), mientras que para temperaturas superiores a 200 K hemos utilizado los coeficientes colisión calculados para este temperatura, sin realizar extrapolación alguna. Esta aproximación no afecta de forma severa a los resultados en tanto que en la envoltura de IRC +10216 los niveles de rotación de HCP involucrados en las transiciones observadas están prácticamente termalizados. Por último, en lo que respecta a la distribución de las moléculas hemos asumido que PH_3 y HCP mantienen una abundancia constante a lo largo de la envoltura hasta que son finalmente fotodisociadas por el campo de radiación ultravioleta interestelar en la envoltura externa, a partir de $\sim 2 \times 10^{16}$ cm de acuerdo al modelo químico. En el caso de la fosfina hemos asumido que ésta se encuentra

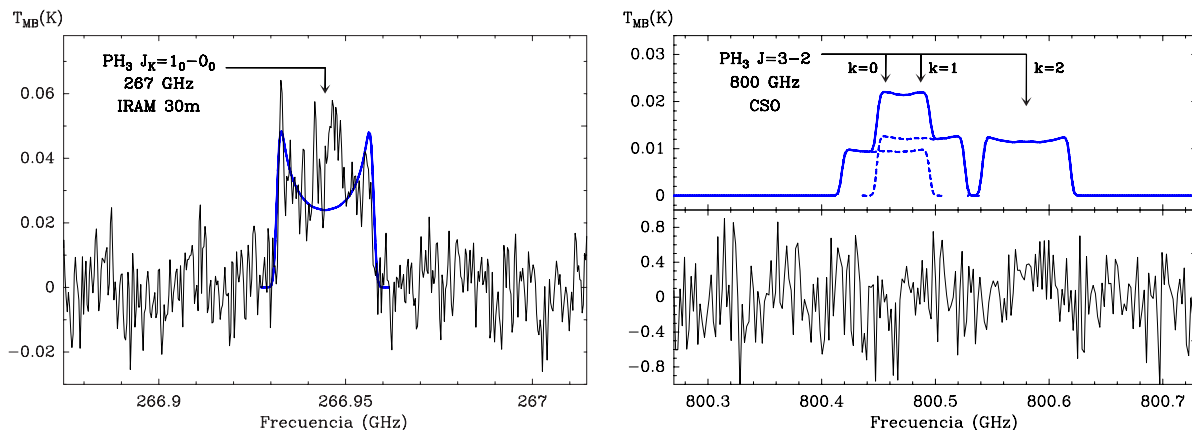


FIGURA 6.4: El panel izquierdo muestra la línea $J_K=1_0-0_0$ de PH_3 a 267 GHz observada hacia IRC +10216 con el telescopio IRAM 30-m, tras sustraer el ajuste a la línea $J=15-14$ de $\text{SiS } v=4$ (ver Fig. 6.3). En el panel derecho se muestra el espectro de IRC +10216 a 800 GHz, en la región donde se espera la transición $J=3-2$ de PH_3 , observado con el telescopio CSO y degradado a una resolución espectral de 2 MHz. Las líneas de color azul corresponden a los perfiles de línea calculados con el modelo de transporte de radiación LVG utilizando el perfil radial de abundancia de PH_3 mostrado en la Fig. 6.5.

distribuida únicamente a partir de $20 R_*$ (8×10^{14} cm), radio de corte interno adoptado para la molécula análoga NH_3 por Hasegawa et al. (2006) en base a observaciones interferométricas en el infrarrojo llevadas a cabo por Monnier et al. (2000b). Para HCP no existen razones para elegir un radio de corte interno ya que según los cálculos de equilibrio químico esta especie es muy abundante en las regiones cercanas a la fotosfera de la estrella, en donde atrapa la mayor parte del fósforo.

La intensidad de la línea $J_K=1_0-0_0$ de PH_3 observada con el telescopio IRAM 30-m en la envoltura de IRC +10216 puede reproducirse razonablemente bien mediante un modelo de transporte de radiación LVG con una abundancia de o- PH_3 relativa a H_2 de 4.0×10^{-9} , lo que implica una abundancia total de PH_3 de 8.0×10^{-9} si asumimos una relación o/p de 1:1. El perfil de línea obtenido con el modelo para la transición $J_K=1_0-0_0$ de PH_3 se muestra en el panel izquierdo de la Fig. 6.4 en donde se compara con la línea de PH_3 observada, una vez que el ajuste a la línea $J=15-14$ de $\text{SiS } v=4$ solapada ha sido sustraído. En el panel superior de la parte derecha de esta figura puede apreciarse el perfil e intensidad obtenidos con el modelo de transporte de radiación para las tres componentes de la transición $J=3-2$ de PH_3 a 800 GHz, tal y como serían observadas con un telescopio como el CSO. De acuerdo a esta predicción, el solapamiento de las componentes $K=0$ y $K=1$ resultaría en una intensidad de $T_{\text{MB}} \sim 0.02$ K, muy por debajo del nivel de ruido del espectro obtenido, según se aprecia en el panel inferior derecho de la Fig. 6.4. Las observaciones a 800 GHz no permiten por tanto confirmar ni refutar la identificación de PH_3 en la envoltura de IRC +10216. En la Fig. 6.5 se muestra el perfil radial de abundancia adoptado finalmente para PH_3 . Cabe señalar que la abundancia de PH_3 derivada podría tener una importante incertidumbre por varias razones. En primer lugar, la abundancia derivada depende en cierta medida de la distribución de esta molécula en la envoltura, la cual es desconocida. En segundo lugar, el bombeo infrarrojo a estados de vibración excitados (no incluidos en el modelo de transporte de radiación) podría suponer un importante mecanismo de excitación de los niveles de rotación del nivel fundamental, i.e. podría afectar a las poblaciones de los niveles $J_K=0_0$ y $J_K=1_0$ y por tanto a la intensidad de la línea a 267 GHz. De hecho esta transición tiene una densidad crítica relativamente elevada ($> 10^5 \text{ cm}^{-3}$) y según el modelo está débilmente excitada por colisiones en las regiones de la envoltura

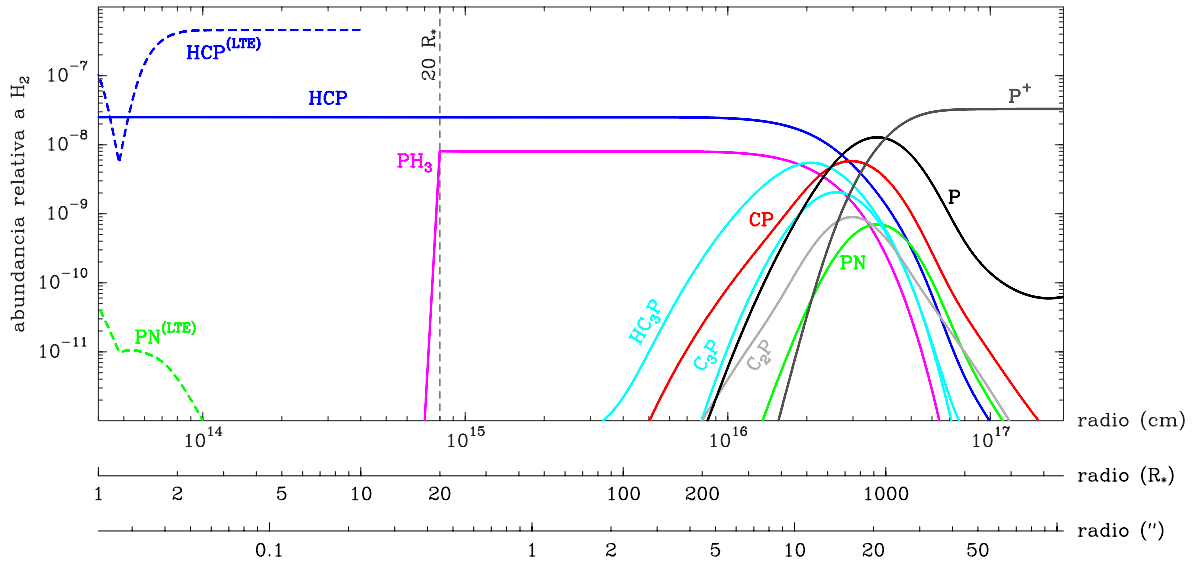


FIGURA 6.5: Distribución radial de las abundancias de distintas especies con fósforo en la envoltura de IRC +10216. Las líneas continuas corresponden a los resultados del modelo químico en que se considera que las principales especies con fósforo en la envoltura interna son HCP y PH_3 , ésta última únicamente a partir de $20 R_*$. El resto de especies se forman como consecuencia de la fotodisociación de estas dos moléculas, más el posterior procesado químico. Las líneas discontinuas corresponden a abundancias calculadas en equilibrio químico para las regiones más internas de la envoltura. La abundancia en equilibrio químico de PH_3 , $< 10^{-15}$, no aparece dentro de la escala mostrada.

en donde se genera la mayor parte de la emisión, i.e. $T_{\text{ex}}(J_K=1_0 \rightarrow 0_0) < T_k$. La molécula de PH_3 tiene sus bandas fundamentales de vibración a 4.3, 8.9, y $10.1 \mu\text{m}$, longitudes de onda a las que existe un importante flujo de radiación en la envoltura de IRC +10216.

En lo que respecta a HCP, tomando una abundancia relativa a H_2 de 2.5×10^{-8} y una distribución como la mostrada en la Fig. 6.5 es posible reproducir adecuadamente la intensidad y el perfil de las líneas observadas (ver panel izquierdo de la Fig. 6.6). De acuerdo al modelo de transporte de radiación, la mayor parte de la emisión de las líneas de HCP observadas proviene de regiones donde los niveles de rotación están termalizados. Esto ocurre como consecuencia del bajo momento dipolar de HCP (0.39 D), que da lugar a densidades críticas relativamente bajas, 10^3 - 10^5 cm^{-3} para las transiciones $J=2$ -1 a $J=7$ -6. En este caso, el bombeo infrarrojo a estados de vibración excitados podría también afectar a la excitación de los niveles de rotación del estado de vibración fundamental, y por tanto a la intensidad de las líneas y a la abundancia de HCP derivada. No obstante, las poblaciones de los niveles involucrados en las transiciones observadas están gobernadas por procesos de colisión y además se encuentran en una situación cercana a la termalización, de modo que el efecto del bombeo infrarrojo es seguramente menos importante que en el caso de otras moléculas cuyos niveles están débilmente excitados, e.g. PH_3 .

Atendiendo a la Fig. 6.5 vemos que la abundancia de HCP relativa a H_2 derivada (2.5×10^{-8}) es unas 20 veces menor que la abundancia predicha por los cálculos de equilibrio químico en las regiones internas de la envoltura (4.6×10^{-7}). La interpretación más razonable de esta diferencia es que a partir de la región de formación del polvo la mayor parte de las moléculas de HCP (en torno al 95 %) desaparecen de la fase gas para condensar y formar parte de los granos de polvo, bien participando en la construcción de la red sólida de los núcleos de los granos o bien permaneciendo en la superficie en forma de mantos de hielo, en cuyo caso pueden participar en reacciones de superficie y sufrir cambios químicos dando lugar a otras especies. Evidencias de que esto último ocurre en cierta medida vienen aportadas por la detección de PH_3 , molécula que se observa probablemente distribuida en la envoltura interna, a pesar de

que los cálculos de equilibrio químico predicen una abundancia despreciable en las regiones más internas de la envoltura. Las abundancias de PH_3 y HCP derivadas implican que estas dos especies atrapan cerca de un 7 % del fósforo disponible en las regiones internas de la envoltura de IRC +10216, asumiendo que la abundancia elemental de P es igual al valor solar ($[\text{P}]/[\text{H}] = 2.3 \times 10^{-7}$; Asplund et al. 2005). El resto del fósforo está probablemente condensado formando parte de los granos de polvo.

A continuación vamos a ocuparnos de otras moléculas con fósforo, distintas de HCP y PH_3 , con vistas a profundizar en el estudio de la química de este elemento en la envoltura de IRC +10216. En concreto, en esta fuente se han detectado otras tres moléculas con fósforo: CP (Guélin et al. 1990), PN (Cernicharo et al. 2000a; Guélin et al. 2000; Milam et al. 2008), y C_2P (Halfen et al. 2008). El radical CP es el producto natural de la fotodisociación de HCP de forma análoga al sistema HCN/CN , por lo que resulta razonable suponer que esta especie se forma en la envoltura externa. No obstante, el origen de este radical en la envoltura de IRC +10216 ha sido objeto de cierta controversia desde que fuera descubierto hace casi 20 años (Guélin et al. 1990). En primer lugar, la especie progenitora más probable (HCP) no fue descubierta hasta varios años después. En segundo lugar, las líneas de CP observadas por Guélin et al. (1990) mostraban un perfil más parecido a una forma parabólica o con máximo plano que a una forma de doble pico, lo que sugería que la molécula se encontraba distribuida sobre una región con un tamaño angular menor que el haz del telescopio ($\sim 12''$ para las líneas de CP observadas a 238 GHz). Por otra parte, la formación de CP en las regiones más internas de la envoltura resulta difícil de entender ya que la abundancia predicha en equilibrio químico para esta especie es muy baja (ver e.g. Fig. 6.2). Todo esto hacía que la presencia de CP en la envoltura de IRC +10216 resultara un tanto misteriosa, conclusión a la que se apuntaron posteriormente MacKay & Charnley (2001) tras estudiar de forma teórica la química del fósforo en envolturas circunestelares. Más recientemente, Milam et al. (2008) han observado un par de transiciones de CP en IRC +10216, aunque la relación señal sobre ruido es algo pobre y no permite distinguir claramente el perfil de las líneas. En la parte derecha de la Fig. 6.6 se muestran algunas líneas de CP correspondientes a observaciones relativamente recientes llevadas a cabo con el telescopio IRAM 30-m. Las distintas componentes de la transición $N=2-1$ a 85 GHz corresponden al barrido espectral a λ 3 mm presentado en la Sec. 5.1.2 mientras que la transición $N=3-2$ $J=5/2-3/2$ a 143 GHz corresponde a una observación realizada en Abril de 2008 con objeto de detectar la transición $J=8-7$ de SiS en el estado de vibración $\nu=3$, a 143106.8 MHz, y que casualmente cubrió las dos componentes de CP situadas a 142878.6 y 142892.0 MHz. Desafortunadamente este último espectro contiene una línea proveniente de la banda imagen correspondiente a C_4H en el estado de vibración $\nu_7=1$, en concreto una componente de la transición $J=31/2-29/2$ del estado $^2\Pi_{1/2}$ situada a 151847.2 MHz, que en la banda señal cae a 142882.6 MHz, i.e. muy cerca de la componente de menor frecuencia de CP. Esta línea de C_4H $\nu_7=1$ tiene una intensidad de $T_A^* \sim 0.2$ K con un marcado perfil de doble pico (ver Cernicharo et al. 2000a). Dado que no se realizaron desplazamientos de la frecuencia del oscilador local y que no existen otras líneas intensas provenientes de la banda imagen que permitan evaluar el rechazo exacto de ésta, resulta complicado evaluar cuál es la contribución de la línea de C_4H $\nu_7=1$ a la intensidad total observada. En cualquier caso, la componente de mayor frecuencia de CP se aprecia de forma clara en el espectro y para esta línea no existe una contribución importante de la banda imagen. Dado que las dos componentes de CP deben poseer intensidades similares, tras echar un vistazo al espectro mostrado en la Fig. 6.6 podemos concluir que la línea de C_4H $\nu_7=1$ proveniente de la banda imagen, aunque puede contribuir, no puede dominar la intensidad observada. En hilo con

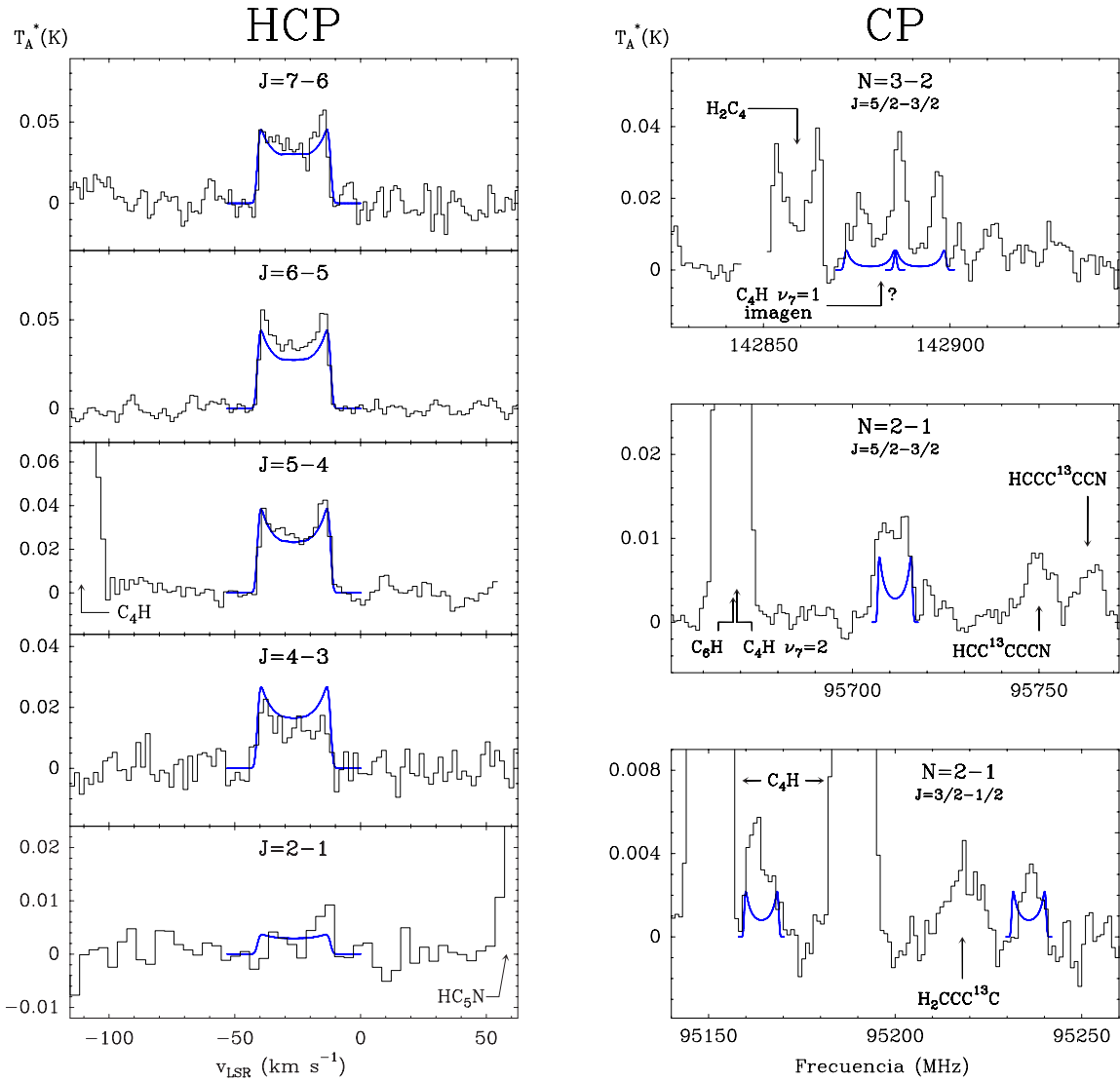


FIGURA 6.6: El panel izquierdo muestra las líneas $J=2-1$ y $J=4-3$ a $J=7-6$ de HCP observadas hacia IRC +10216 con el telescopio IRAM 30-m. Los paneles situados a la derecha muestran regiones del espectro de IRC +10216 a 95.2, 95.7, y 142.9 GHz en donde caen varias transiciones del radical CP. En el espectro a 142.9 GHz se señala la posición de la posible contribución de una línea de $\text{C}_4\text{H } \nu_7=1$ proveniente de la banda imagen (ver texto). Las líneas de color azul corresponden a los perfiles de línea calculados con el modelo de transporte de radiación LVG utilizando los perfiles radiales de abundancia de HCP y CP mostrados en la Fig. 6.5.

esto cabe señalar que el rechazo de la banda imagen se estimó unos meses antes como ~ 18 dB a frecuencias similares, las de las transiciones $J=14-13$ y $J=15-14$ de C_3N^- a 135.8 y 145.5 GHz (Thaddeus et al. 2008), lo cual supondría una intensidad de $T_A^* \sim 3$ mK para la línea de $\text{C}_4\text{H } \nu_7=1$ en el espectro mostrado en la Fig. 6.6. Las líneas de CP a 142.9 GHz, a pesar de poseer una relación señal sobre ruido moderada, de encontrarse ligeramente solapadas, y de la posible contribución de la línea de $\text{C}_4\text{H } \nu_7=1$ proveniente de la banda imagen, muestran de forma clara un perfil en forma de doble pico, lo que indica que la distribución de CP en la envoltura de IRC +10216 debe poseer un tamaño superior al del haz del telescopio IRAM 30-m a esta frecuencia ($\sim 17''$).

Para estudiar la distribución y abundancia de CP en la envoltura hemos realizado un modelo de transporte de radiación LVG utilizando el perfil de abundancia dado por el modelo químico (ver Fig. 6.5). En lo que se refiere a la espectroscopía del radical CP, éste tiene un

estado electrónico fundamental $^2\Sigma$ de modo que los niveles de rotación muestran una estructura fina en la que ocurre un desdoblamiento de tipo ρ ($J=N\pm 1/2$), producido por el acoplamiento del momento angular del spin electrónico con el de rotación de la molécula. Además, el spin del núcleo de ^{31}P produce una estructura hiperfina que da lugar a un desdoblamiento apreciable de las líneas de bajo J del espectro de rotación, en el caso de CP típicamente para frecuencias < 300 GHz. Las energías de los niveles de rotación se han calculado a partir de las constantes de rotación derivadas por Klein et al. (1999) ignorando el desdoblamiento por estructura hiperfina debida al núcleo de ^{31}P , el cual complicaría demasiado la estructura de niveles de cara a realizar el modelo de transporte de radiación. Se han incluido niveles de rotación hasta $N=19$ ($E/k = 435$ K). El momento dipolar de CP no ha sido medido de forma experimental sino que tan sólo se conoce de forma teórica. Hemos adoptado un valor de 0.923 D (de Brouckère & Feller 1996). Como coeficientes de colisión hemos adoptado los calculados para PN (Toboła et al. 2007), utilizando la aproximación súbita de orden infinito (IOS) para pasar de moléculas con un estado $^1\Sigma$ a moléculas con un estado $^2\Sigma$ (Alexander et al. 1986; ver Sec. 4.1). Los perfiles de línea calculados (ver la parte derecha de la Fig. 6.6) muestran una intensidad menor que la observada, en un factor ~ 2 para las líneas a 95 GHz y en un factor ~ 4 para las líneas a 143 GHz. Además, los perfiles de línea obtenidos con el modelo tienen un cierto carácter de doble pico, que en las líneas observadas a 95 GHz no resulta evidente. No obstante, las líneas observadas a 95.2 GHz poseen una relación señal sobre ruido tan sólo moderada mientras que la línea a 95.7 GHz consiste en dos componentes hiperfinas separadas por ~ 2.5 MHz lo que produce una alteración del perfil global de la línea observada. La distribución radial de abundancia utilizada, en la que CP alcanza el máximo de abundancia (6×10^{-9} relativa a H_2) a 3.0×10^{16} cm (ver Fig. 6.5), depende principalmente de la abundancia inicial de HCP, la cual está bien restringida, y de las tasas de fotodisociación de HCP y CP, las cuales se han asumido de acuerdo a la Ec. (6.5) y son por lo tanto desconocidas. Un mejor acuerdo entre observaciones y modelo podría obtenerse adoptando una distribución de CP algo más interna y con una abundancia mayor, lo que ocurriría si la tasa de fotodisociación de HCP es mayor que la asumida y la de CP algo menor. En cualquier caso, resulta difícil obtener un ajuste simultáneo a todas las líneas observadas, principalmente debido a que el modelo predice para las líneas a 143 GHz una intensidad menor que la observada, lo que podría ser debido a un error en la calibración del espectro observado o, más probablemente, a la existencia de mecanismos de excitación no considerados en el modelo, e.g. bombeo infrarrojo o un incremento de la densidad en la región donde CP es más abundante, según lo discutido en la Sec. 5.4 para otras moléculas formadas en la envoltura externa de IRC +10216. Cabe mencionar que Milam et al. (2008) obtienen, en base al ajuste a un par de líneas de CP observadas a 238 GHz, resultados similares sobre la abundancia y distribución de CP, i.e. una abundancia máxima de 10^{-8} relativa a H_2 alcanzada a 3×10^{16} cm. Parece, por tanto, que las observaciones del radical CP en la envoltura de IRC +10216 son consistentes con la formación de esta especie a partir de la fotodisociación de HCP, aunque dada la limitada calidad de las observaciones realizadas hasta la fecha sería conveniente llevar a cabo nuevas observaciones de mayor calidad de diversas transiciones de CP o incluso observaciones interferométricas para poder establecer de forma definitiva cuál es la distribución de esta especie en la envoltura de IRC +10216.

Otra molécula con fósforo detectada de forma inequívoca en la envoltura de IRC +10216 es el nitruro de fósforo (PN). Esta especie fue inicialmente identificada de forma tentativa por Cernicharo et al. (2000a) mediante la observación de las transiciones $J=2-1$, $3-2$, y $5-4$ a 94.0, 141.0, y 234.9 GHz, respectivamente. La posterior observación de la primera de las tres líneas anteriores con una muy buena relación señal sobre ruido (Guélin et al. 2000) estableció de forma

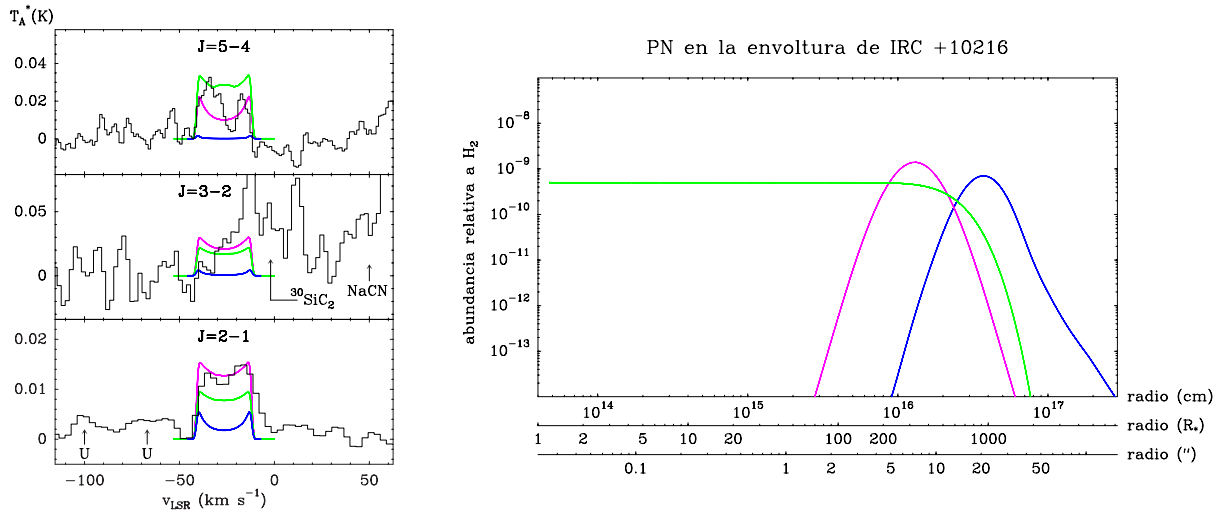


FIGURA 6.7: A la izquierda se muestran las líneas $J=2-1$, $3-2$, y $5-4$ de PN observadas en la envoltura de IRC +10216 con el telescopio IRAM 30-m. Las líneas continuas de color azul, verde, y magenta son los perfiles de línea calculados con modelos de transporte de radiación LVG en que se han utilizado las distribuciones radiales de abundancia de PN que figuran con el mismo color en el panel derecho. El perfil de abundancia mostrado en azul viene dado por el modelo químico, el de color verde corresponde a que PN se forma en las regiones internas de la envoltura, y por último el de color magenta es un perfil radial de tipo gaussiano y es el que mejor reproduce las líneas observadas.

definitiva la presencia de PN en la envoltura de IRC +10216. Recientemente, Milam et al. (2008) han llevado a cabo nuevas observaciones de estas tres líneas con los telescopios del Arizona Radio Observatory (ARO) de Kitt Peak (12-m) y SMT (10-m). Así como la presencia de esta molécula en la envoltura de IRC +10216 es segura, su distribución y formación se presta a diversas conjeturas, principalmente debido a que el perfil de las líneas observadas no permite concluir si esta especie se distribuye única y exclusivamente en la envoltura externa o está presente también en las regiones internas. Así, en el caso de las observaciones realizadas con el telescopio IRAM 30-m (ver la parte izquierda de la Fig. 6.7) la línea que posee una mayor potencial para restringir la distribución de esta molécula en base al perfil de línea, la $J=5-4$ para la que el haz del telescopio es $10.5''$, posee tan sólo una relación señal sobre ruido moderada. Por su parte, las observaciones llevadas a cabo con los telescopios ARO (Milam et al. 2008) son menos restrictivas en cuanto a la distribución de esta molécula en la envoltura debido al mayor tamaño del haz del telescopio ($\text{HPBW} > 30''$). En Agúndez et al. (2007) especulamos sobre la posibilidad de que la molécula de PN pudiera formarse en la envoltura externa de IRC +10216 mediante la reacción (6.3) y a través de la reacción análoga entre P y CN. Esta última reacción es probablemente endotérmica por $136.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, según los datos termodinámicos de PN recomendados por Lodders (1999), por lo que no ha sido incluida en el modelo químico presentado aquí. Por su parte, Milam et al. (2008) sugieren que PN es probablemente formado en las regiones más internas de la envoltura, conclusión basada principalmente en los cálculos de equilibrio químico llevados a cabo por estos autores, según los cuales PN alcanza una abundancia relativa a H_2 ligeramente superior a 10^{-10} , lo que sería suficiente para explicar la intensidad de las líneas observadas.

Aquí vamos a intentar analizar de forma crítica ambas hipótesis en base los perfiles de línea calculados mediante modelos de transporte de radiación para distintas distribuciones de abundancia. Para ello hemos considerado los primeros 30 niveles de rotación de PN en su estado de vibración fundamental, las energías de los cuales se han calculado a partir de las constantes espectroscópicas derivadas por Cazoli et al. (2006). El momento dipolar eléctrico de PN ha sido medido experimentalmente y es igual a $2.7471 \pm 0.0006 \text{ D}$ (Wyse et al. 1972). Los coeficientes de

colisión han sido tomados de los cálculos de Toboła et al. (2007). En primer lugar consideramos el perfil de abundancia de PN dado por el modelo químico (ver Fig. 6.5 y línea azul en el panel derecho de la Fig. 6.7) en el que la formación de esta molécula tiene lugar en la envoltura externa a través de la reacción (6.3). De acuerdo al modelo químico PN alcanza una abundancia máxima relativa a H_2 de 7×10^{-10} a 3.7×10^{16} cm de la estrella AGB central. Los perfiles de línea resultantes del modelo de transporte de radiación LVG se muestran en azul en la parte izquierda de la Fig. 6.7. Se aprecia cómo la intensidad de las líneas calculadas es notablemente inferior a la observada, especialmente a medida que aumentamos en J , i.e. la diferencia es mucho más acusada para la línea $J=5-4$ que para la $J=2-1$. Esto se debe principalmente a que según el modelo químico la formación de PN tiene lugar en una región bastante externa de la envoltura, en donde la mayor parte del nitrógeno atómico proveniente de la fotodisociación de N_2 comienza a estar disponible, y en donde la densidad de partículas es baja y por tanto la excitación por colisiones es poco eficiente. La inclusión de bombeo infrarrojo a estados de vibración excitados y/o de un incremento de la densidad de partículas en la región donde PN está presente podría rebajar las discrepancias entre modelo y observaciones, aunque la evaluación de estos efectos queda como algo a estudiar en el futuro. En segundo lugar, vamos a considerar una perfil de abundancia en el que PN se forma en las regiones internas de la envoltura con una abundancia de 5×10^{-10} relativa a H_2 para ser fotodisociado con una tasa dada por la Ec. (6.5) en las regiones externas (ver la línea verde en la parte derecha de la Fig. 6.5). Con esta distribución de abundancia las líneas resultantes muestran un acuerdo razonable con las líneas observadas (ver perfiles de color verde en la parte izquierda de la Fig. 6.7). No obstante, el débil carácter de doble pico que muestra el perfil calculado para la línea $J=5-4$ contrasta con el marcado carácter de doble pico que resulta evidente en la línea observada, a pesar de la modesta relación señal sobre ruido. La situación es similar considerando distintas tasas de fotodisociación de PN, i.e. considerando que PN se extiende hasta regiones más o menos extensas en la envoltura. El perfil de la línea $J=5-4$ guarda seguramente la mayor parte de la información de que disponemos respecto a la distribución espacial de PN en la envoltura. Un mejor ajuste a este perfil de línea puede obtenerse utilizando una distribución de PN como la mostrada en magenta en la parte derecha de la Fig. 6.7, en la que esta molécula se encuentra distribuida únicamente en la envoltura externa aunque en regiones más internas que las obtenidas con el modelo químico, en concreto la abundancia máxima (1.4×10^{-9} relativa a H_2) se alcanza a 1.3×10^{16} cm de la estrella. Esta última distribución de abundancia es la que mejor ajusta a las líneas observadas aunque no responde a un mecanismo de formación concreto.

De acuerdo a los cálculos de equilibrio químico mostrados en la Fig. 6.2, la abundancia de PN en las regiones más internas de la envoltura de IRC +10216, $\sim 10^{-13}$ - 10^{-11} , es seguramente demasiado baja como para favorecer la hipótesis de que esta molécula se forma en las regiones internas. No obstante, utilizando los datos termodinámicos de PN recogidos en las tablas termoquímicas de NIST-JANAF (Chase 1998), basados en una entalpía de formación de PN igual a $104.78 \text{ kJ mol}^{-1}$, en lugar de los recomendados por Lodders (1999), que se basan en una entalpía de formación de PN de $171.488 \text{ kJ mol}^{-1}$, la abundancia predicha aumenta notablemente hasta $\sim 10^{-10}$ - 10^{-9} , lo que haría muy probable que PN se forme en equilibrio químico en la envoltura interna. Si la formación de PN ocurre realmente en las regiones internas de la envoltura de IRC +10216, ésto indicaría que la entalpía de formación de PN está probablemente más cercana a 104.78 que a $171.488 \text{ kJ mol}^{-1}$. El perfil de la línea $J=5-4$, no obstante, favorece la hipótesis de que PN se encuentra distribuido únicamente en la envoltura externa, aunque la limitada relación señal sobre ruido impide posicionarse de forma inequívoca en torno a este asunto. Al igual que ocurre para el radical CP, son necesarias nuevas

observaciones de mayor calidad o incluso observaciones interferométricas para poder establecer de forma definitiva cuál es la distribución y origen más probable de esta molécula en la envoltura de IRC +10216.

Recientemente, Halfen et al. (2008) han caracterizado en el laboratorio el espectro de rotación del radical C_2P y han conseguido identificar esta especie en la envoltura circunestelar de IRC +10216, para la que derivan una temperatura de rotación de 21 K y una abundancia relativa a H_2 de 10^{-9} . El modelo químico predice que esta especie se forma con una abundancia relativa a H_2 de 10^{-9} a una distancia de la estrella de 3×10^{16} cm (ver Fig. 6.5), principalmente a través de la fotodisociación de C_3P , vía de formación particularmente incierta ya que la tasa adoptada es una mera estimación, dada por la Ec. (6.5) según MacKay & Charnley (2001). Halfen et al. (2008) sugieren otras posibles vías de síntesis a través del catión HC_2P^+ o bien a través de reacciones entre el radical CP y otros radicales como C_2H o C_3H . La primera de estas vías de síntesis está incluida en nuestro modelo químico aunque resulta ser una vía poco eficiente de formación de C_2P , mientras que la segunda vía de síntesis está basada en reacciones entre radicales muy inciertas en cuanto a las constantes cinéticas y sobre todo en cuanto a los productos sugeridos. La existencia de C_2P en la envoltura de IRC +10216 resulta paradigmática ya que el compuesto análogo con nitrógeno, C_2N , no ha sido detectado en esta fuente astronómica (Fuchs et al. 2004). El límite superior a la abundancia de C_2N es tan sólo unas 3 veces mayor que la abundancia de C_2P observada ($N_{C_2N} < 3.8 \times 10^{12}$ cm $^{-2}$, $N_{C_2P} = 1.2 \times 10^{12}$ cm $^{-2}$; Fuchs et al. 2004; Halfen et al. 2008), a pesar de que la abundancia elemental de nitrógeno es unas 300 veces mayor que la de fósforo, lo que indica que probablemente existen diferencias sustanciales entre las rutas químicas de formación de estas dos especies análogas. Esto es, sean cuales sean las principales reacciones químicas que dan lugar a la formación de C_2P en la envoltura de IRC +10216 (fotodisociación de C_3P , reacciones entre CP y radicales carbonados, etc.), las reacciones químicas análogas con nitrógeno no funcionan. Según el modelo químico, C_2N se forma en la envoltura externa principalmente a través de la fotodisociación de HC_2N y de reacciones entre nitrógeno atómico y radicales como C_2H y C_3N . La columna de densidad total de C_2N calculada es 1.1×10^{14} cm $^{-2}$, i.e. más de un orden de magnitud por encima del límite superior derivado por Fuchs et al. (2004), aunque el modelo también sobreestima la columna de densidad de HC_2N en un orden de magnitud con respecto al valor derivado mediante observaciones ($N_{HC_2N} = 1.2 \times 10^{13}$ cm $^{-2}$; Guélin & Cernicharo 1991). Las constantes cinéticas utilizadas en el modelo químico para las reacciones entre CP y los radicales C_2H y C_3N son meras estimaciones (10^{-11} - 10^{-10} cm 3 s $^{-1}$; Smith et al. 2004), aunque la baja abundancia de C_2N en la envoltura de IRC +10216 sugiere que estas reacciones seguramente no dan lugar a C_2N . En cualquier caso, si como parece lógico C_2N es el principal producto de la fotodisociación de HC_2N , la abundancia real de C_2N en la envoltura de IRC +10216 podría estar cerca del límite superior derivado por Fuchs et al. (2004).

Otras especies con fósforo no detectadas por el momento en la envoltura de IRC +10216 pero que podrían estar presentes con una abundancia apreciable son PH, PH_2 , HC_3P , C_3P , y HC_2P . En la Tabla 6.3 se encuentra recogida información relevante, en forma de abundancias y columnas de densidad, respecto a los compuestos con fósforo más importantes, detectados o con alguna posibilidad de serlo, en la envoltura de IRC +10216.

Según el modelo químico, el radical PH se forma en la envoltura externa con una abundancia apreciable, 2.7×10^{-9} respecto a H_2 , principalmente a través de la fotodisociación de fosfina. En el modelo hemos asumido que la fotodisociación de PH_3 da lugar a $PH + H_2$ con una tasa dada por la Ec. (6.5), de acuerdo con la sugerencia de MacKay & Charnley (2001). No obstante, las contribuciones relativas de los distintos productos y la tasa de fotodisociación de PH_3 son bastante inciertos, de modo que la abundancia de PH calculada también lo es. De hecho,

TABLA 6.3: Abundancias de compuestos con fósforo en la envoltura de IRC +10216.

Molécula	Abundancia [relativa a H ₂]		Columna de densidad [cm ⁻²]	
	Obs. ^a	Calc. ^b	Obs. ^c	Calc. ^d
HCP	2.5×10 ⁻⁸			
PH ₃	8.0×10 ⁻⁹			
CP	~ 10 ⁻⁸	6×10 ⁻⁹	3.9×10 ¹³	6×10 ¹²
PN	~ 10 ⁻⁹	7×10 ⁻¹⁰	1.7×10 ¹²	4.5×10 ¹¹
C ₂ P	~ 10 ⁻⁹	1.0×10 ⁻⁹	2.9×10 ¹²	7×10 ¹¹
C ₃ P	—	2.0×10 ⁻⁹	—	2.0×10 ¹²
HC ₂ P	—	4×10 ⁻¹¹	< 2.0×10 ¹³	7×10 ¹⁰
HC ₃ P	—	6×10 ⁻⁹	< 3.0×10 ¹²	9×10 ¹²
PH	—	3×10 ⁻⁹	—	4×10 ¹²
PH ₂	—	1.0×10 ⁻¹⁰	< 4.0×10 ¹³	1.8×10 ¹¹

^a Abundancia derivada mediante modelos de transporte de radiación y ajuste a observaciones; ver texto.

^b Abundancia máxima alcanzada según el modelo químico.

^c Columna de densidad derivada mediante la construcción de un diagrama de temperatura de rotación; ver Tabla 5.3 y Agúndez et al. (2007).

^d Dos veces la columna de densidad radial obtenida mediante el modelo químico.

resulta más habitual asumir que la fotodisociación de PH₃ da lugar mayoritariamente a PH₂ + H (e.g. Huebner et al. 1992), en cuyo caso el radical PH₂ dominaría en abundancia sobre PH en la envoltura de IRC +10216. Ambos, PH y PH₂, han sido buscados en la envoltura de IRC +10216 aunque con resultados negativos. En el caso de PH, el pequeño momento de inercia hace que las transiciones de rotación caigan en el rango submilimétrico del espectro > 400 GHz, de modo que la observación de esta especie resulta especialmente complicada desde tierra ya que la atmósfera terrestre es muy opaca. Recientemente se ha llevado a cabo la búsqueda de esta molécula en la envoltura de IRC +10216 con el telescopio espacial *Odin*, aunque con resultados negativos (Bernath et al. en preparación; ver mención en Olofsson et al. 2007). Dado que este trabajo aún no ha sido publicado no conocemos el correspondiente límite superior a la abundancia de PH, y por tanto no podemos comparar con el valor teórico dado por el modelo químico. Por su parte, la molécula de PH₂ posee transiciones de rotación a frecuencias más bajas observables desde tierra, aunque su detección se ve poco favorecida por la existencia de una estructura hiperfina debida al spin de los núcleos de H y P, lo que hace que la intensidad de cada transición se reparta en una gran cantidad de componentes. La búsqueda de la componente $J=1.5-1.5 F=2-2$ de la transición $1_{1,0}-1_{0,1}$ a 145275.113 MHz con el telescopio IRAM 30-m resulta en un límite superior a la columna de densidad de PH₂ de 4×10^{13} cm⁻² (asumiendo una temperatura de rotación de 20 K), lo cual aún está muy por encima de las columnas de densidad calculadas con el modelo químico tanto para PH₂ como para PH. El pequeño momento de inercia y la existencia de estructura hiperfina dificultan notablemente la detección de PH o PH₂, aunque en base a la identificación tentativa de PH₃ en la envoltura de IRC +10216 es de esperar que al menos una de estas dos especies esté presente con una abundancia suficiente como para ser detectada en un futuro cercano con telescopios más sensibles que los actuales.

Otra molécula que podría estar presente con una abundancia apreciable es HC₃P. El modelo químico predice que esta molécula se forma en la envoltura externa mediante la reacción (6.4) con una abundancia máxima relativa a H₂ de 5.5×10^{-9} . Sin embargo, el espectro a λ 3 mm de IRC +10216 observado con el telescopio IRAM 30-m no muestra evidencia de línea alguna que pudiera ser asignada a esta molécula. En base a estos datos y asumiendo una temperatura

de rotación de 20 K, obtenemos un límite superior a la columna de densidad de HC_3P de $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, i.e. algo inferior al valor calculado con el modelo químico. Si utilizamos el perfil de abundancia dado por el modelo químico y llevamos a cabo un modelo de transporte de radiación LVG obtenemos que las líneas de HC_3P en la parte de baja frecuencia de la banda de λ 3 mm tendrían una intensidad de $T_A^* \sim 1$ mK observadas con el telescopio IRAM 30-m. Esto sugiere que esta molécula podría ser detectada con observaciones más sensibles, aunque seguramente se requieren instrumentos de nueva generación como el interferómetro ALMA. La abundancia de HC_3P calculada depende de las abundancias de C_2H_2 y CP, las cuales están razonablemente bien restringidas, y de la constante cinética de la reacción (6.4), la cual no se conoce pero debería ser relativamente rápida en base a los cálculos teóricos realizados por Yu et al. (2006), quienes encuentran que la formación de HC_3P ocurre sin barrera de activación. El modelo químico también predice una abundancia apreciable para el radical C_3P , el cual se formaría a partir de la fotodisociación de HC_3P . No obstante, el espectro de rotación de este radical no se conoce de forma precisa lo que impide llevar a cabo su búsqueda astronómica. Cabe señalar que según el modelo químico, el radical C_2P , que sí ha sido detectado en la envoltura de IRC +10216, se forma principalmente mediante la fotodisociación de C_3P , por lo que la búsqueda de HC_3P y C_3P podría arrojar luz sobre la formación de C_2P en la envoltura de IRC +10216. Por último, la molécula HC_2P no alcanza una abundancia demasiado elevada en el modelo aunque su búsqueda astronómica en IRC +10216 tiene sentido como posible precursor del radical C_2P .

6.5 ¿En qué forma está el fósforo en el Cosmos? - Perspectivas

En la sección anterior hemos profundizado en el estudio de la química del fósforo en la envoltura circunestelar de la estrella AGB IRC +10216. Esta fuente astronómica resulta ideal para estudiar en profundidad la química del fósforo ya que contiene la mayor variedad de compuestos con P descubiertos hasta la fecha. Según hemos visto, en la envoltura interna de IRC +10216 las moléculas de HCP y PH_3 atrapan en torno a un 7 % del fósforo, mientras que el resto de este elemento está probablemente condensado formando parte de los granos de polvo. La fotodisociación de HCP y PH_3 da lugar a una química moderadamente rica en la envoltura externa, en donde se forman las moléculas CP, C_2P , y probablemente PN. El estudio de la química del fósforo restringido a la envoltura de IRC +10216 aporta, no obstante, una visión necesariamente limitada sobre este tema. En esta sección trataremos de revisar la información disponible sobre otras fuentes astronómicas de cara a obtener una visión global sobre la química del fósforo en el medio interestelar y circunestelar.

Evidentemente, la principal fuente de información sobre la forma en que se encuentra el fósforo en el Cosmos viene aportada por las detecciones de especies con fósforo en distintas regiones astronómicas. Por tanto, en primer lugar nos centraremos en aquellos tipos de regiones en donde existen evidencias observacionales sobre especies con P. Obviando las nubes difusas en donde la complejidad química es limitada y en donde la mayor parte del P parece estar en forma de átomos ionizados (Dufton et al. 1986; Lebouteiller et al. 2005), las regiones sobre las que disponemos de una mayor base observacional sobre especies con P son las envolturas circunestelares de estrellas evolucionadas. Además de la envoltura de IRC +10216, se han detectado diversas especies con P en las envolturas de CRL 2688 y VY Canis Majoris. El primer objeto consiste en una estrella post-AGB rica en carbono, i.e. se encuentra en un estado evolutivo inmediatamente posterior a la fase AGB, y posee una envoltura circunestelar con una estructura compleja en la que coexisten un viento más o menos esférico de baja velocidad

($\sim 20 \text{ km s}^{-1}$) remanente de la fase AGB, y flujos en forma bipolar a través de los cuales la estrella expulsa materia al exterior de forma más violenta, con velocidades de hasta 100 km s^{-1} (Young et al. 1992; Sahai et al. 1998; Cox et al. 2000). En la envoltura de CRL 2688 se han identificado las moléculas HCP, PN, y PH_3 , esta última de forma tentativa (Milam et al. 2008; Tenenbaum & Ziurys 2008). Las abundancias relativas a H_2 derivadas para HCP y PN son 2×10^{-7} y $3\text{-}5 \times 10^{-9}$ respectivamente, i.e. cerca de un orden de magnitud por encima de las abundancias obtenidas para estas mismas especies en la envoltura de IRC +10216. La abundancia derivada para PH_3 cuenta con una mayor incertidumbre y parece situarse entre 3×10^{-8} y 4×10^{-7} . De acuerdo a estos resultados, al menos la mitad del fósforo está en forma de moléculas en fase gas en la envoltura de CRL 2688, mientras que en la envoltura de IRC +10216 tan sólo en torno a un 7 % de P está en forma de moléculas en fase gas. Esta diferencia bien puede ser casual, aunque es posible que resulte como consecuencia de alguna diferencia fundamental entre ambas fuentes. Por una parte, la tasa de pérdida de masa es mayor en la envoltura de CRL 2688 ($\sim 10^{-4} M_{\odot}/\text{año}$; Skinner et al. 1997) que en la de IRC +10216 ($2.0 \times 10^{-5} M_{\odot}/\text{año}$; Ramstedt et al. 2008). Una mayor tasa de pérdida de masa generalmente hace que la condensación de especies refractarias sea más eficiente (ver e.g. el análisis para el caso de SiO en envolturas de estrellas de tipo M; González-Delgado et al. 2003; Schöier et al. 2006b), lo que debería resultar en una menor abundancia de especies con P en fase gas en la envoltura de CRL 2688 que en la de IRC +10216, en contra de lo observado. Por otra parte, en CRL 2688 la estrella central está más caliente que en IRC +10216 ($T_* = 6500$ vs. 2300 K) y además la presencia de flujos bipolares en la envoltura puede dar lugar a ondas de choque. Así, en CRL 2688 la desorción de las moléculas condensadas sobre los granos de polvo está más favorecida, ya sea por procesos térmicos o mecánicos, lo que podría explicar la mayor abundancia en fase gas de moléculas con fósforo.

Otra región de interés en lo que a la química del fósforo se refiere es la envoltura circumestelar de VY Canis Majoris. Este objeto consiste en una estrella supergigante roja rica en oxígeno, i.e. $[\text{C}]/[\text{O}] < 1$, con una masa de $\sim 25 M_{\odot}$ y una temperatura efectiva en torno a 3000 K . La estrella se encuentra en un estado avanzado de pérdida de masa, $\dot{M} \sim 2 \times 10^{-4} M_{\odot}/\text{año}$, lo que da lugar a una envoltura que muestra una compleja estructura, ya que coexisten un viento aproximadamente esférico, aunque con múltiples inhomogeneidades, con flujos bipolares muy colimados (ver Ziurys et al. 2007 y referencias en el artículo). En la envoltura de VY Canis Majoris se han detectado un par de moléculas con P, en concreto PO y PN con abundancias relativas a H_2 de 9×10^{-8} y 4×10^{-8} respectivamente (Tenenbaum et al. 2007; Ziurys et al. 2007; Milam et al. 2008). La detección de PO es consistente con los cálculos de equilibrio químico para las regiones internas de envolturas ricas en oxígeno, los cuales predicen una abundancia de PO elevada (ver Fig. 6.2). Estos mismos cálculos predicen que la abundancia de PN es ligeramente superior en envolturas ricas en oxígeno que en envolturas ricas en carbono, aunque no tan elevada como la observada en la envoltura de VY Canis Majoris, al menos utilizando los datos termodinámicos de PN recomendados por Lodders (1999). Si la formación de PN en las envolturas de IRC +10216, CRL 2688, y VY Canis Majoris ocurre en equilibrio químico en las regiones internas, entonces es muy probable que la entalpía de formación de esta molécula sea considerablemente menor que el valor recomendado por Lodders (1999), y que esté más próxima al valor utilizado en las Tablas de NIST-JANAF (Chase 1998). En cualquier caso, la vía de formación de PN mediante la reacción (6.3), sugerida para la envoltura externa de IRC +10216, no parece ser un mecanismo eficiente en envolturas ricas en oxígeno en donde la abundancia del radical CP no debería ser importante. Las moléculas de PO y PN atrapan, por tanto, en torno al 30 % del fósforo en la envoltura de VY Canis Majoris si asumimos que la abundancia

elemental de P es igual al valor solar $[P]/[H] = 2.3 \times 10^{-7}$ (Asplund et al. 2005). No obstante, dado que en este caso se trata de una estrella masiva, los procesos de nucleosíntesis en el interior de la estrella junto con los posteriores procesos de dragado pueden haber alterado la abundancia elemental de P, por lo que resulta difícil conocer cuál es la fracción real de fósforo contenida en las moléculas de PO y PN.

Tras revisar los casos de las envolturas de IRC +10216, CRL 2688, y VY Canis Majoris, parece que al menos una fracción apreciable del fósforo está en forma de moléculas en fase gas en este tipo de objetos. En lo que respecta a otros tipos de regiones interestelares, las evidencias directas acerca del estado preferente de este elemento se reducen considerablemente. De hecho, hasta la fecha tan sólo se ha detectado una única molécula con fósforo en regiones distintas a envolturas circunestelares de estrellas evolucionadas. Se trata del nitruro de fósforo (PN), el cual sólo ha sido identificado en unas cuantas regiones de formación estelar (Turner et al. 1990), en donde está presente con abundancias relativas a H_2 de 10^{-11} - 10^{-9} , lo que implica que esta molécula atrapa entre un 0.01 y 0.1 % del fósforo disponible. En nubes oscuras no se ha identificado por el momento ninguna molécula con fósforo y los límites superiores derivados a partir de la búsqueda de PN implican que esta molécula contiene menos del 0.01 % del fósforo.

La impresión general que arrojan los estudios sobre la química del fósforo llevados a cabo hasta la fecha es que la baja abundancia cósmica de este elemento y su carácter refractario parecen limitar de forma importante la abundancia y posibilidad de detección de compuestos con P en el medio interestelar y circunestelar. El fósforo posee además una electronegatividad relativamente baja en comparación con la del nitrógeno ($\chi_P = 2.19$ vs. $\chi_N = 3.04$ en la escala de Pauling), lo que hace que muchas de las moléculas con P de interés astrofísico posean un momento dipolar más bajo que el de las respectivas moléculas análogas con nitrógeno², lo que da lugar a líneas más débiles y por tanto dificulta aún más la detección astronómica. Esta dificultad para detectar compuestos con P hace que la información sobre el estado preferente de este elemento en el medio interestelar y circunestelar sea limitada. No obstante, aún es posible progresar de forma notable en el estudio de la química del fósforo en diversas áreas de astrofísica. En el campo de las envolturas circunestelares de estrellas evolucionadas aún merece la pena llevar a cabo la búsqueda astronómica de algunas moléculas para las que los cálculos de equilibrio químico predicen abundancias elevadas. Este es el caso de moléculas como PS y PO₂ en envolturas ricas en oxígeno. Asimismo queda pendiente la confirmación definitiva de la identificación de PH₃ en las envolturas de IRC +10216 y CRL 2688. De acuerdo al modelo de transporte de radiación presentado en la Sec. 6.4 para la envoltura de IRC +10216, las transiciones $J=2-1$ y $J=3-2$ a 534 y 800 GHz respectivamente serían difícilmente detectadas con el Herschel Space Observatory (HSO) debido a un importante efecto de dilución angular. No obstante, la transición $J=3-2$ podría ser fácilmente detectada con el interferómetro milimétrico ALMA, el cual poseerá una resolución angular mejor que 3" a 800 GHz, y para el que el modelo de transporte de radiación predice una intensidad de ~ 1 K, expresado en temperatura de brillo del haz principal (T_{MB}). La confirmación de la detección de PH₃ también podría venir a través de observaciones infrarrojas de alta resolución espectral en los rangos en que la molécula de

²Atendiendo a las moléculas con P detectadas en el espacio, el momento dipolar eléctrico de HCP, CP, y PH₃ es menor que el de las respectivas moléculas con nitrógeno ($\mu_{HCP} = 0.39$ D vs. $\mu_{HCN} = 2.9852$ D; $\mu_{CP} = 0.923$ D vs. $\mu_{CN} = 1.45$ D; y $\mu_{PH_3} = 0.5739$ D vs. $\mu_{NH_3} = 1.476$ D). El radical C₂P supone una curiosa excepción ya que posee un momento dipolar notablemente superior al de C₂N ($\mu_{C_2P} = 3.35$ D vs. $\mu_{C_2N} = 0.425$ D), lo que puede haber sido determinante para que la especie con P haya sido identificada en el espacio mientras que la molécula con N aún no ha sido descubierta. Por último, este análisis no ha lugar para PN, ya que la molécula análoga con nitrógeno (N₂) es homonuclear y no tiene momento dipolar eléctrico permanente.

PH_3 tiene sus bandas fundamentales de vibración (4.3, 8.9, y 10.1 μm). Además, la búsqueda de moléculas con fósforo en la envoltura de otras estrellas evolucionadas permitiría evaluar cuál es el estado preferente de este elemento en el material expulsado al medio interestelar por las estrellas AGB. En lo que respecta a las regiones de formación estelar, una fracción importante de fósforo podría estar en forma de hielos de PH_3 sobre los granos de polvo, lo cual podría verificarse mediante observaciones infrarrojas de alta resolución espectral, las cuales podrían mostrar bandas en absorción correspondientes a transiciones de vibración de PH_3 sólido. En el caso de las nubes oscuras, la posibilidad de llegar a detectar alguna molécula con fósforo en fase gas se antoja difícil, aunque podría darse alguna sorpresa en este sentido. Parece razonable suponer que la mayor parte de este elemento está condensado en forma de granos de polvo, aunque una posibilidad sería a tener en cuenta es que parte del fósforo se encuentre en fase gas en forma de P atómico neutro. No obstante, parece difícil discriminar entre ambas hipótesis mediante observaciones directas. En el campo del estudio del Sistema Solar existe una importante cantidad de información sobre el estado del fósforo aunque es posible progresar enormemente. Una posibilidad interesante sería llevar a cabo observaciones de moléculas con fósforo en la cola de cometas (e.g. PH_3), lo que aportaría pistas indirectas sobre cuál es el estado preferente en que este elemento se encuentra en los granos de polvo del medio interestelar.

Capítulo 7

Aniones Moleculares

Durante los cerca de 70 años que han transcurrido desde que se descubriera la primera molécula interestelar se han detectado en el medio interestelar y circunestelar unas 130 moléculas neutras, 14 cationes moleculares, y sorprendentemente ni una sola molécula con carga negativa. Sólo hace unos pocos años se han conseguido identificar en el espacio los primeros aniones moleculares en base a la caracterización espectroscópica llevada a cabo previamente en el laboratorio. El descubrimiento de aniones en el medio interestelar y circunestelar abre una nueva ventana para acceder al estudio de los procesos físicos y químicos que rigen en estas regiones y plantea nuevos interrogantes como por ejemplo ¿cuáles son los procesos químicos que llevan a su formación?, o ¿qué implicaciones tiene la presencia de estas especies en el balance químico de las nubes moleculares?. A este respecto, IRC +10216 es un objeto excepcional en tanto que es la única fuente astronómica en la que se han detectado todos los aniones moleculares descubiertos por el momento en el espacio (C_4H^- , C_6H^- , C_8H^- , C_3N^- , y C_5N^-). En este capítulo presentaremos la primera detección en el espacio de los aniones C_4H^- , C_3N^- , y C_5N^- , todos ellos observados en IRC +10216, junto con la posterior identificación de C_4H^- en la región de formación de estrellas de baja masa L1527. Trataremos además sobre la química de los aniones en la envoltura circunestelar de IRC +10216 y revisaremos en qué estado se encuentra actualmente el estudio de los aniones moleculares en el medio interestelar y circunestelar y cuáles son las perspectivas sobre esta joven rama de la Astrofísica Molecular.

7.1 Aniones en Astrofísica - Antecedentes

En primer lugar haremos algunas consideraciones de naturaleza química en lo que respecta a las especies con carga negativa. Desde un punto de vista puramente termodinámico, un anión es generalmente más estable que la especie neutra correspondiente, i.e. la captura de un electrón por parte de una especie eléctricamente neutra



es generalmente un proceso exotérmico. Uno de los conceptos más relevantes al discutir sobre la formación de aniones es el de afinidad electrónica (*Electron Affinity; EA*), la cual puede definirse como la diferencia entre la energía electrónica total E_{tot} de la especie neutra A y la del anión A^- , ambos en sus respectivos estados fundamentales de energía (e.g. Rienstra-Kiracofe et al. 2002; Pegg 2004), i.e.

$$EA(A) = E_{tot}(A) - E_{tot}(A^-) \quad (7.2)$$

Así, la afinidad electrónica *EA* es positiva para aquellos sistemas en que la especie neutra tiene una energía superior a la del ion negativo (lo cual ocurre para la mayor parte de especies químicas, ver Fig. 7.1) mientras que es negativa para aquellos sistemas en que sucede lo contrario, en cuyo caso el anión no es estable.

Por tanto, la formación de un anión mediante una reacción de captura electrónica como la descrita en (7.1) es generalmente un proceso exotérmico, aunque para átomos o moléculas con un número de átomos moderadamente bajo ocurre de forma muy lenta debido a la ausencia de mecanismos capaces de dispersar el exceso de energía y al breve tiempo de vida del complejo activado $[A^-]^*$ frente al proceso de pérdida del electrón y vuelta atrás hacia los reactivos iniciales ($A + e^-$). La importancia de los aniones en Astrofísica está en gran parte limitada por este

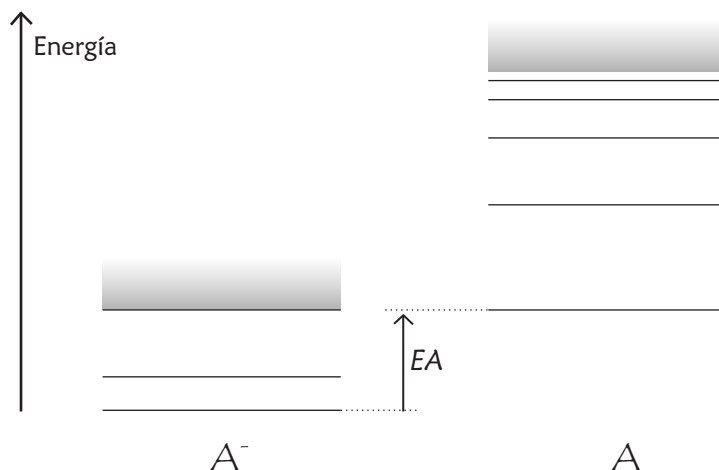


FIGURA 7.1: Esquema con las energías relativas entre los niveles ligados de un anión A^- y de la especie neutra A . La afinidad electrónica (EA) es la diferencia de energía entre los niveles fundamentales de A y de A^- .

hecho, "su formación mediante un proceso directo de captura electrónica es poco eficiente". A pesar de ello, la presencia de aniones en distintas regiones del Cosmos ha sido considerada por varios autores en distintos contextos.

El primer ion negativo al que se atribuyó un papel importante en Astrofísica no es otro que el anión más simple posible, H^- . Así, a finales de los años 30 Wildt (1939) hizo notar que la presencia de este anión en la atmósfera del Sol y de estrellas con tipos espectrales posteriores a F5 podría explicar satisfactoriamente el espectro continuo de absorción observado en estos objetos. La idea original de R. Wildt fue confirmada posteriormente mediante el cálculo preciso del coeficiente de absorción de H^- (Chandrasekhar & Breen 1946), lo que establecía definitivamente que el ion negativo de hidrógeno era la principal fuente de opacidad en la atmósfera del Sol y de estrellas similares. El ion H^- jugó también un papel esencial en la formación de hidrógeno molecular en el Universo primitivo. Así, en la época de la Recombinación la formación de H_2 debió ocurrir principalmente a través de dos mecanismos de reacciones químicas en fase gas. Uno de ellos a través del catión H_2^+ :



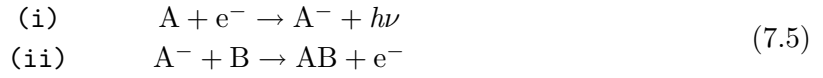
y el otro mediante la formación del ion negativo H^- :



de acuerdo a los modelos teóricos que tratan la química en el Universo primitivo (Lepp & Shull 1984; Galli & Palla 1998).

En el contexto de la Química Interestelar, tradicionalmente se había adjudicado el papel principal de la formación de las moléculas a reacciones ion-neutro con iones positivos pero no negativos. Dalgarno & McCray (1973) fueron los primeros en discutir el efecto que las reacciones con aniones podían tener de cara a la síntesis de algunas de las moléculas neutras que por aquella época eran observadas en diferentes nubes moleculares. Dalgarno & McCray (1973) centraron su estudio cualitativo en el rol de aniones simples, i.e átomos o moléculas de tamaño pequeño, y encontraron que la síntesis molecular asociada a este tipo de iones negativos podía tener lugar mediante una secuencia de reacciones iniciada con (i) la formación de aniones atómicos

(H^- , O^- , S^- , C^-) o aniones moleculares simples (CH^- , CH_2^- , CN^-) a través de procesos de captura electrónica, y seguida de (ii) reacciones anión-neutro mediante las cuales se formarían moléculas neutras,



Dado que los aniones considerados por Dalgarno & McCray (1973) son átomos o moléculas con unos pocos átomos, las reacciones de captura electrónica vía asociación radiativa asociadas al paso (i) son generalmente lentas ($k_r \approx 10^{-16}$ - $10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), mientras que las reacciones asociadas al paso (ii) ocurren de forma bastante más rápida ($k_r \approx 10^{-9}$ - $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Por otra parte, los aniones son especies muy reactivas que son destruidos al interactuar con cationes, especies neutras, o fotones ultravioleta, lo que limita en gran medida su contribución a la síntesis de moléculas en el medio interestelar.

Años más tarde, Sarre (1980) se interesó sobre la posibilidad de que algunas de las líneas sin identificar observadas en diferentes nubes moleculares mediante técnicas de radio pudieran corresponder a aniones moleculares simples como C_2H^- , $^{13}\text{CC}^-$, o CN^- . La justificación de tal hipótesis residía en que existían rutas químicas razonables para la formación de estos iones negativos a partir de moléculas neutras abundantes en nubes interestelares.

Poco después, Herbst (1981) atrajo la atención hacia la posibilidad de que ciertos radicales con una afinidad electrónica elevada y un número de átomos moderadamente alto podrían capturar electrones rápidamente produciendo aniones con una abundancia suficientemente elevada como para ser detectados en nubes interestelares densas. E. Herbst se hizo eco de experimentos de laboratorio recientes que obtenían una constante cinética elevada ($\approx 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) para la reacción de captura electrónica por parte de moléculas como SF_6 , C_6F_6 , o C_7F_8 (Foster & Beauchamp 1975; Woodin et al. 1980), y estimó en base a la teoría de espacio de fases la constante cinética k_{ra} para una reacción de captura electrónica vía asociación radiativa como:

$$k_{\text{ra}} \sim \frac{10^3 h^3 (kT)^{-1/2}}{(2\pi m_e)^{3/2}} \frac{g_{\text{A}^-}}{2g_{\text{A}}} N_v(EA) \quad (7.6)$$

donde h y k son las constantes de Planck y Boltzmann respectivamente, m_e es la masa del electrón, T es la temperatura cinética, $N_v(EA)$ es la densidad de estados de vibración para una energía igual a la afinidad electrónica EA , mientras que g_{A} y g_{A^-} son los factores de degeneración electrónica de la especie neutra A y del anión A^- respectivamente. De acuerdo a la Ec. (7.6) la constante cinética k_{ra} aumenta con la densidad de estados de vibración $N_v(EA)$, i.e. aumenta con el tamaño de la especie y con la afinidad electrónica de la especie A . Así, para moléculas relativamente abundantes en nubes moleculares como C_4H , C_6H , C_3N , o C_5N , que poseen un número de átomos moderadamente alto y una elevada afinidad electrónica ($EA \sim 3$ - 5 eV), la constante cinética de la reacción de captura electrónica puede alcanzar valores cercanos al límite de Langevin, i.e. $\approx 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, de modo que la formación de los correspondientes aniones (C_4H^- , C_6H^- , C_3N^- , C_5N^-) puede ocurrir de forma eficaz. Tras considerar las condiciones típicas en nubes moleculares densas y tener en cuenta las reacciones de destrucción de los aniones, principalmente reacciones con átomos de H y con cationes, Herbst (1981) llegó a la conclusión de que para algunas especies podría llegar a alcanzarse una relación de abundancias $[\text{A}^-]/[\text{A}]$ de 0.01-0.1, lo que permitiría la detección de aniones como C_4H^- o C_3N^- en nubes moleculares.

El interés suscitado por las ideas de Dalgarno & McCray (1973), Sarre (1980), y Herbst (1981) sobre la presencia de aniones moleculares en el medio interestelar decayó notablemente en los años siguientes, principalmente porque no parecía posible refutar o confirmar tales ideas

mediante observaciones astronómicas ya que no se disponía del espectro de rotación de aniones moleculares con una precisión suficiente como para llevar a cabo su búsqueda astronómica. No fue hasta varios años más tarde cuando comenzaron a publicarse diversos estudios que trataban de forma más detallada y exhaustiva algún aspecto químico relacionado con los aniones moleculares, y que tenían como telón de fondo la posible detección de alguna de estas especies en el medio interestelar. Así, Petrie (1996) estudió de forma teórica la formación del ion negativo CN^- a través de reacciones de transferencia de carga de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) cargados negativamente al radical CN:



y mediante reacciones de captura electrónica disociativa por parte de especies como MgNC o MgCN :



y estimó que en envolturas circunestelares como la de IRC +10216, donde la especie MgNC es relativamente abundante, el anión CN^- podría alcanzar abundancias relativas a H_2 del orden de $\sim 2 \times 10^{-10}$ gracias a este último mecanismo. En el caso de especies de mayor tamaño que CN, parecía que la formación del anión correspondiente podría ocurrir de forma más eficaz a través de la reacción directa de captura electrónica. En este sentido Petrie & Herbst (1997) estudiaron de forma teórica la reacción



para la que calcularon una constante cinética de $(2-4) \times 10^{-10} (\text{T}/300)^{-1/2} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Con este valor de la constante cinética, la relación de abundancias $[\text{C}_3\text{N}^-]/[\text{C}_3\text{N}]$ se estimaba en torno al 1 % en nubes oscuras como TMC-1, lo que suponía que C_3N^- podría ser detectado una vez que esta especie hubiera sido caracterizada de forma espectroscópica en el laboratorio. Por su parte, Terzieva & Herbst (2000) dedicaron un extensivo estudio teórico a la cinética de las reacciones de captura electrónica vía asociación radiativa para varias cadenas carbonadas C_n ($n = 4-9$) y encontraron que la constante cinética se aproximaba al límite de Langevin ($\approx 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) para $n \geq 6$, de modo que la formación de aniones C_n^- podría ocurrir de forma muy eficaz en nubes interestelares. La cinética asociada a la destrucción de aniones fue estudiada por Barckholtz et al. (2001), quienes midieron de forma experimental la constante cinética a temperatura ambiente para las reacciones de aniones del tipo C_n^- y C_nH^- con átomos y moléculas de hidrógeno. Estos autores encontraron que los aniones C_n^- y C_nH^- reaccionaban de forma muy rápida con átomos neutros de H ($k_r \approx 10^{-10}-10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) por lo que este debía ser un importante mecanismo de destrucción de iones negativos, en caso de que éstos existieran en el medio interestelar. Asimismo, se encontró que estos aniones reaccionaban de forma muy lenta ($k_r < 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) con hidrógeno molecular, la molécula más abundante en el medio interestelar, lo que permitiría que los aniones no sean destruidos inmediatamente después de ser formados. En hilo con los argumentos de carácter químico utilizados previamente respecto a la presencia de aniones moleculares en el medio interestelar, Blanksby et al. (2001) plantearon nuevamente la posibilidad de que aniones del tipo C_nH^- , $\text{H}_2\text{C}_{n-1}^-$, o C_nO^- (donde $n = 2-10$) pudieran formarse rápidamente mediante reacciones de captura electrónica a partir de las correspondientes especies neutras, para las cuales calcularon afinidades electrónicas elevadas.

La idea de que moléculas del tipo C_n y C_nH con valores de n elevados pueden capturar electrones de forma rápida y dar lugar a aniones C_n^- y C_nH^- fue plasmada por Millar et al. (2000) en un modelo químico de la envoltura circunestelar rica en carbono en torno a IRC +10216. De acuerdo a este modelo, los aniones C_n^- y C_nH^- ($7 \leq n \leq 23$) son sintetizados de

forma eficaz en la envoltura externa de IRC +10216, en donde alcanzan abundancias comparables a las de sus respectivas especies neutras además de jugar un papel importante para la síntesis de otras moléculas. Este estudio indicaba que algunos de estos aniones podrían ser detectados bien mediante la emisión en líneas de rotación en el rango de las ondas de radio o bien a través de líneas en absorción frente a las estrellas del fondo en el rango visible del espectro.

Justamente, hasta entonces la posible presencia de aniones moleculares en el medio interestelar había sido objeto de estudio principalmente de forma teórica, atendiendo a los procesos químicos responsables de su formación, aunque la búsqueda de estas especies a través de observaciones astronómicas apenas si había sido abordada por la comunidad científica. Una de las primeras búsquedas específicas de iones negativos en nubes moleculares fue llevada a cabo por Morisawa et al. (2005), quienes trataron de identificar C_2H^- , NCO^- , y NCS^- en la nube oscura L134N mediante observaciones de varias líneas de rotación con el radiotelescopio de 45 metros de diámetro de Nobeyama. La búsqueda de C_2H^- , NCO^- , y NCS^- en L134N resultó finalmente infructuosa. Además, contaba con la dificultad añadida de no conocer de forma precisa la frecuencia de las transiciones de rotación, ya que estas especies habían sido estudiadas en el laboratorio mediante espectroscopía infrarroja pero no a través de espectroscopía de microondas de alta resolución espectral.

El hecho que realmente abrió la puerta al estudio de los iones negativos en el medio interestelar fue sin lugar a dudas la detección de C_6H^- , el primer anión molecular identificado de forma inequívoca en el espacio (McCarthy et al. 2006). La identificación astronómica de esta especie vino precedida por un afortunado trabajo de laboratorio en el que estos autores consiguieron sintetizar C_6H^- con una abundancia suficiente como para permitir la caracterización espectroscópica a través de la detección de varias líneas de rotación en la región microondas a submilimétrica del espectro electromagnético. Con la constante de rotación derivada de forma precisa ($B = 1376.86298 \pm 0.00007$ MHz), M. C. Carthy et al. fueron capaces de asignar al anión C_6H^- la serie de líneas B1377 (i.e con una constante de rotación de 1377 MHz) observada previamente por Kawaguchi et al. (1995) en IRC +10216 y llevar a cabo nuevas observaciones astronómicas en TMC-1 que dieron lugar a la detección de dos nuevas líneas de C_6H^- , estableciendo así de forma definitiva la existencia de este anión en al menos dos fuentes astronómicas, la envoltura circunestelar de IRC +10216 y la nube oscura TMC-1. La identificación de C_6H^- en IRC +10216 fue avanzada unos años antes en base a cálculos ab initio por Aoki (2000), quien sugirió que este anión era un buen candidato al que asignar la serie de líneas B1377 observada por Kawaguchi et al. (1995) en IRC +10216.

El hecho de que el primer anión observado en el medio interestelar sea una especie relativamente pesada como C_6H^- podría parecer a priori un tanto extraño o al menos caprichoso. No obstante, existen razones de carácter fundamental que explican por qué una especie como C_6H^- es más favorable a la detección astronómica que otras especies de la serie C_nH^- . Por una parte, de acuerdo a los argumentos originales de Herbst (1981) la reacción de captura electrónica vía asociación radiativa para una especie C_nH es tanto más rápida cuanto mayor sea n , en cuyo caso la relación de abundancias $[C_nH^-]/[C_nH]$ se ve incrementada. Por otra parte, en la envoltura circunestelar de IRC +10216 así como en la mayor parte de nubes moleculares ricas en moléculas carbonadas, la abundancia de los radicales C_nH disminuye de forma severa a medida que aumenta el tamaño de los mismos de modo que para valores de n elevados la relación $[C_nH^-]/[C_nH]$ es alta pero la abundancia absoluta de C_nH^- permanece baja. Estos dos factores operan en sentidos opuestos y hacen que una especie de tamaño intermedio como C_6H^- se vea favorecida de cara a alcanzar una abundancia más elevada que otras especies de la serie C_nH^- . En cualquier caso, para poder aportar algo más de luz sobre cuestiones como ¿qué tipo de aniones

están preferentemente presentes en el medio interestelar?, ¿cuáles son sus abundancias?, ¿qué procesos químicos llevan a su formación y a su destrucción?, o ¿cuáles son las consecuencias para las condiciones físicas y químicas de las nubes que los contienen?, resulta necesario llevar a cabo observaciones de nuevos aniones moleculares en distintas nubes interestelares y circunestelares. En este punto dejamos esta sección y pasamos a la siguiente en la que presentamos la detección en IRC +10216 de tres nuevos aniones moleculares, C_4H^- , C_3N^- , y C_5N^- .

7.2 Detección de C_4H^- , C_3N^- , y C_5N^- en IRC +10216

En esta sección presentamos la identificación de los aniones moleculares C_4H^- , C_3N^- , y C_5N^- en la envoltura circunestelar de IRC +10216, lo que supone la primera detección astronómica de estas moléculas. La identificación de estos tres iones negativos, descrita en Cernicharo et al. (2007), Thaddeus et al. (2008), y Cernicharo et al. (2008), se ha realizado a través de la observación de varias líneas de rotación en el rango milimétrico del espectro. Para las dos primeras especies la identificación puede considerarse como segura ya que se ha realizado en base a la caracterización previa del espectro de rotación en el laboratorio. En el caso de C_5N^- , la identificación es muy probable aunque algo menos segura ya que viene avalada por el buen acuerdo mostrado entre la constante de rotación derivada a partir de las observaciones astronómicas y la obtenida a través de cálculos ab initio para este anión molecular.

§ C_4H^-

Poco después de la caracterización espectroscópica en el laboratorio del anión C_6H^- (McCarthy et al. 2006), los aniones C_4H^- y C_8H^- fueron también caracterizados a través de su espectro de rotación por el grupo de espectroscopía milimétrica del *Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics* (Gupta et al. 2007), lo que permitía el cálculo de las frecuencias de las líneas de rotación en la banda de radio con una precisión suficiente como para llevar a cabo la búsqueda astronómica de estos dos nuevos aniones moleculares. Dado que el anión C_6H^- había sido recientemente identificado en la envoltura circunestelar de IRC +10216 por McCarthy et al. (2006), parecía lógico suponer que estos dos nuevos iones negativos podrían estar también presentes en este objeto astronómico. La búsqueda comenzó con la revisión del barrido espectral a λ 3 mm llevado a cabo con el telescopio IRAM 30-m, el cual debido a su elevada sensibilidad muestra una gran cantidad de débiles, muchas de ellas sin identificar (ver Sec. 5.1.2). El anión C_4H^- posee una constante de rotación de ~ 4655 MHz de modo que las transiciones de rotación que caen en la banda de λ 3 mm van desde $J=9-8$ hasta $J=12-11$ y tienen energías del nivel superior E_{up}/k entre 20 y 35 K, i.e. del mismo orden que las temperaturas de rotación derivadas para la mayor parte de moléculas formadas en la envoltura externa de IRC +10216 (ver Tablas 5.2 y 5.3). El anión C_8H^- , por su parte, es notablemente más pesado que C_4H^- y tiene una constante de rotación bastante más pequeña, ~ 583 MHz, de modo que las transiciones de rotación que caen en la ventana de λ 3 mm van desde $J=69-68$ a $J=99-98$, y tienen energías del nivel superior E_{up}/k entre 135 y 277 K, i.e. notablemente mayores que la temperatura del gas en la envoltura externa de IRC +10216. En base a estas consideraciones, parece que la banda de λ 3 mm es un rango espectral adecuado para llevar a cabo la búsqueda de C_4H^- en IRC +10216, aunque no para tratar de detectar el anión C_8H^- , el cual podría observarse de forma más favorable a longitudes de onda más largas (e.g. en el rango de las longitudes de onda centimétricas en donde las transiciones tienen energías del nivel

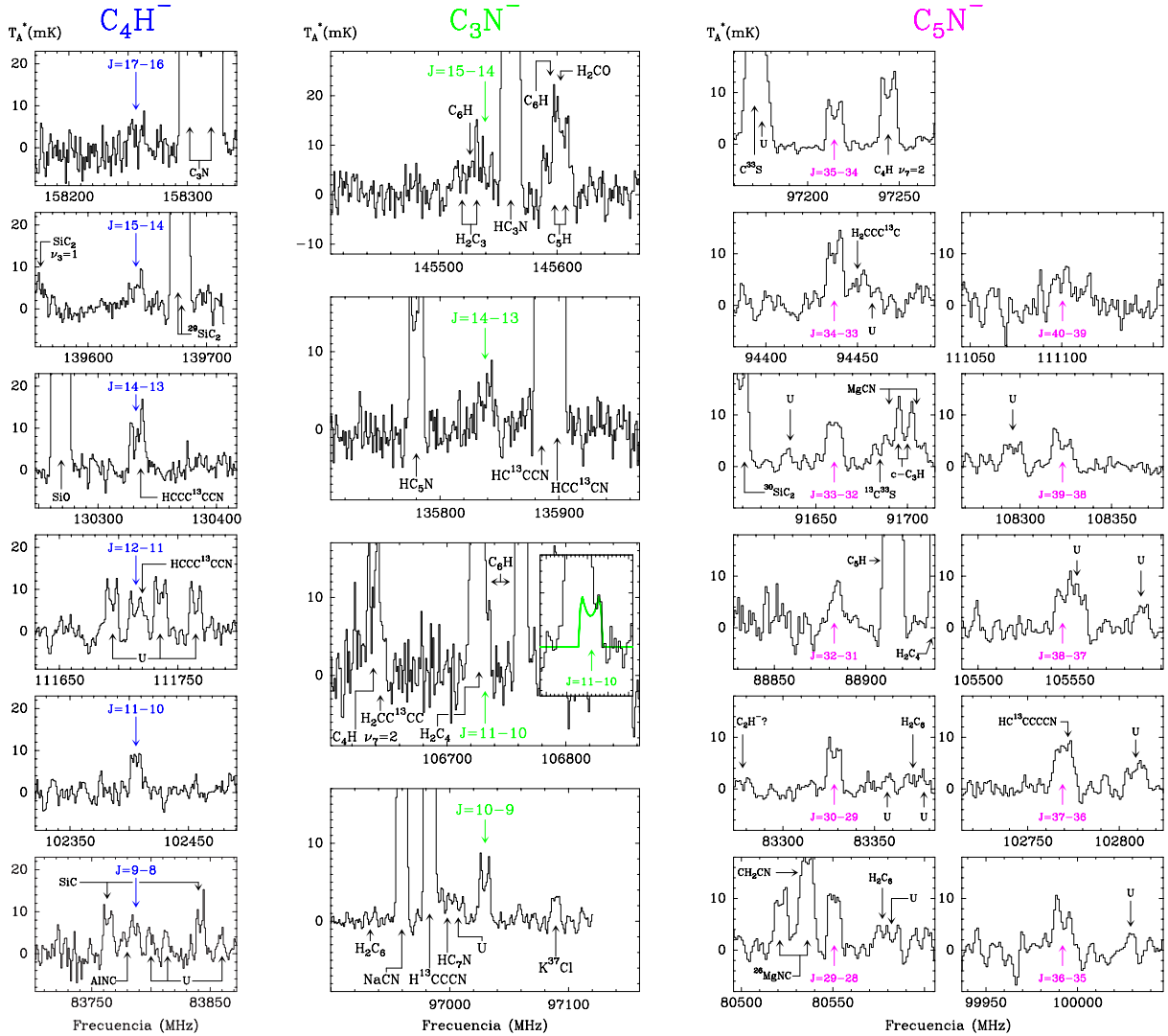


FIGURA 7.2: Espectros de IRC +10216 observados con el telescopio IRAM 30-m en que se muestran las líneas de C_4H^- , C_3N^- , y C_5N^- (B1389) detectadas. El eje de abscisas corresponde a la frecuencia en reposo, i.e corregida de la velocidad sistémica de IRC +10216 (-26.5 km s^{-1}). Las líneas $J=12-11$ y $J=14-13$ de C_4H^- se encuentran solapadas con las líneas de $J=42-41$ y $J=49-48$ de $HCCC^{13}CCN$ respectivamente. La línea $J=11-10$ de C_3N^- está parcialmente solapada con una línea intensa de C_6H (ver ampliación en el panel insertado). Nótese que la línea a 83278 MHz (en el panel de la línea $J=30-29$ de C_5N^-) ha sido tentativamente asignada a la transición $J=1-0$ del anión C_2H^- .

superior $E_{up}/k \sim 20 \text{ K}$).

La identificación de C_4H^- en IRC +10216 vino finalmente a producirse tras la revisión del barrido espectral a $\lambda 3 \text{ mm}$ realizado con el telescopio IRAM 30-m, que permitió asignar tres líneas previamente no identificadas, relativamente débiles ($T_A^* \sim 10 \text{ mK}$), a las transiciones $J=9-8$, $11-10$, y $12-11$ de C_4H^- (ver Fig. 7.2). La transición $J=10-9$ de C_4H^- a 93096.5 MHz no pudo ser detectada ya que en el espectro de IRC +10216 se encuentra solapada de forma severa con una componente intensa de la transición $J=39/2-37/2$ de C_5H en el estado $^2\Pi_{1/2}$. Así, con tres líneas de C_4H^- identificadas en la banda de $\lambda 3 \text{ mm}$ parecen existir evidencias suficientes sobre la existencia de este anión en la envoltura de IRC +10216. En la banda de $\lambda 2 \text{ mm}$, el barrido espectral de IRC +10216 de Cernicharo et al. (2000a) no tiene una sensibilidad suficiente como para detectar líneas con intensidades de $T_A^* \sim 10 \text{ mK}$, de modo que con vistas a eliminar cualquier duda sobre la identificación de este anión y para poder caracterizar sus condiciones de excitación en la envoltura circunestelar se decidió llevar a cabo la búsqueda de dos nuevas transiciones,

TABLA 7.1: Parámetros de línea de C_4H^- , C_3N^- , y C_5N^- en IRC +10216.

Molécula	Transición	Frecuencia (MHz)		v_{exp}^a km s ⁻¹	$\int T_A^* dv$ K km s ⁻¹	HPBW , ,	$B_{\text{eff}}/F_{\text{eff}}$
		Calculada	Observada				
C_4H^-	$J=9-8$	83787.295	83787.4(10)	14.5 ^b	0.19(3) ^c	29	0.82
	$J=11-10$	102405.660	102405.7(8)	14.4(5)	0.25(2)	24	0.80
	$J=12-11$	111714.617	111714.2(10)	14.4(8)	0.17(3) ^c	22	0.78
	$J=14-13$	130332.009	130332.9(8)	14.8(8)	0.30(4) ^c	19	0.77
	$J=15-14$	139640.416	139640.6(8)	14.7(7)	0.16(3)	18	0.75
	$J=17-16$	158256.581	158256.9(10)	14.5 ^b	0.10(3)	16	0.72
C_3N^-	$J=10-9$	97029.693	97029.5(3)	14.1(3)	0.183(12)	25	0.80
	$J=11-10$	106732.028	106731.5(8)	14.5 ^b	0.224(20) ^c	23	0.79
	$J=14-13$	135837.883	135837.9(6)	14.1(6)	0.128(20)	18	0.76
	$J=15-14$	145539.395	145538.6(10)	14.5 ^b	0.165(40) ^c	17	0.74
C_5N^-	$J=29-28$	80550.7	80550.7(4)	14.6(8)	0.30(3)	31	0.82
	$J=30-29$	83328.0	83328.0(3)	15.3(7)	0.23(3)	30	0.82
	$J=32-31$	88882.7	88883.1(10)	14.5 ^b	0.20(3)	28	0.81
	$J=33-32$	91660.0	91660.0(6)	15.4(7)	0.25(3)	27	0.81
	$J=34-33$	94437.3	94437.6(5)	15.6(8)	0.35(3)	26	0.81
	$J=35-34$	97214.5	97214.7(3)	14.8(6)	0.21(5)	25	0.80
	$J=36-35$	99991.8	99992.3(8)	15.1(8)	0.22(3)	25	0.80
	$J=37-36$	102769.0	102769.5(10)	14.5 ^b	0.24(4) ^c	24	0.80
	$J=38-37$	105546.1	105546.4(10)	14.5 ^b	0.17(3) ^c	23	0.79
	$J=39-38$	108323.2	108323.0(5)	14.5 ^b	0.15(2)	23	0.79
$J=40-39$	111100.4	111099.1(15)	14.5 ^b	0.16(3)	22	0.78	

El número entre paréntesis es la incertidumbre (1σ) en unidades de los últimos dígitos. Las frecuencias observadas son frecuencias en reposo, i.e. están corregidas de la velocidad sistémica de IRC +10216 (26.5 km s⁻¹). ^a El parámetro v_{exp} corresponde a la mitad de la anchura de línea a nivel cero. ^b El parámetro de anchura de línea v_{exp} ha sido fijado. ^c La línea está parcialmente solapada con otra(s) línea(s).

$J=14-13$ a 130332.0 MHz y $J=15-14$ a 139640.4 MHz. Estas observaciones se llevaron a cabo con el telescopio IRAM 30-m en Enero de 2007, en el mismo período en que se realizaron las observaciones que dieron lugar a la identificación de HCP en IRC +10216 descrita en la Sec. 6.3. Los receptores heterodinos C150 y D150 fueron optimizados para trabajar en banda lateral única (SSB) con un rechazo de la banda imagen de $\sim 10-20$ dB. Durante las observaciones se sintonizó el oscilador local a frecuencias ligeramente distintas con objeto de identificar las posibles líneas pertenecientes a la banda imagen. Como espectrómetro se utilizó un banco de filtros con una resolución espectral de 1 MHz. Las observaciones se realizaron en el modo de conmutación del espejo secundario (*wobbler-switching*) con una fase de 0.5 Hz y con la posición de *offset* alejada 3' en la dirección de azimut. El apuntado y la posición del foco del telescopio se comprobaron de forma periódica, cada 2-3 h, mediante un barrido en azimut y elevación de Saturno y del cuásar OJ 287. Durante las observaciones las condiciones meteorológicas fueron realmente buenas, con un nivel de vapor de agua bajo (la opacidad a 225 GHz en la dirección del zenit fue generalmente menor de 0.1). La escala de intensidad fue calibrada mediante el método del "disco cortador" (*chopper wheel*) y se expresa finalmente en términos de T_A^* , i.e. la temperatura de antena corregida de la absorción de la atmósfera y de las pérdidas de la antena. Las dos líneas de C_4H^- observadas finalmente, tras un tiempo de integración (incluyendo el tiempo en la posición de *offset*) de ~ 8 h para cada una, pueden verse en la Fig. 7.2, en la que

además se muestra la línea $J=17-16$ a 158256.6 MHz observada posteriormente, en Febrero de 2008, con el mismo telescopio.

En las observaciones mostradas en la Fig. 7.2 puede apreciarse como un par de líneas de C_4H^- , $J=12-11$ y $J=14-13$, solapan parcialmente con sendas líneas de $HCCC^{13}CCN$, las cuales no obstante son algo más débiles que las líneas del anión, respecto a las cuales están desplazadas en frecuencia por una cantidad no despreciable, $\sim 6-7$ MHz, aunque suficiente como para poder medir correctamente las frecuencias. De hecho, por una cuestión puramente casual la constante de rotación de C_4H^- (~ 4655 MHz) resulta ser $\approx 7/2$ veces mayor que las constantes de rotación de $HCCC^{13}CCN$ y $HCC^{13}CCCN$ (~ 1330 MHz), lo que hace que las transiciones de C_4H^- $J' \rightarrow J''$ con valor de J' par se encuentren muy próximas en frecuencia a aquellas transiciones de estas dos especies isotópicas de HC_5N cuyo número cuántico del nivel superior sea $7/2$ veces mayor que J' . Esto podría dificultar la identificación inequívoca de C_4H^- dado que en el espectro de IRC +10216 las líneas de los isotómeros de HC_5N con un ^{13}C tienen intensidades de $T_A^* \sim 5-10$ mK a lo largo de la banda de $\lambda 3$ mm. Sin embargo, esto solo afecta a las líneas de C_4H^- con valor de J' par, i.e. $J=12-11$ y $J=14-13$, para las que aún es posible separar la contribución de la transición correspondiente de $HCCC^{13}CCN$, que aparece desplazada $\sim 6-7$ MHz a mayores frecuencias, mientras que la línea de $HCC^{13}CCCN$, que debería aparecer $\sim 7-10$ MHz por debajo de la línea del anión, no resulta evidente en el espectro observado dentro del nivel ruido. Los perfiles de todas las líneas de C_4H^- observadas han sido ajustados, teniendo en cuenta el solapamiento de alguna de ellas según lo mencionado anteriormente, mediante el método SHELL del programa de reducción de datos CLASS. Los parámetros de línea obtenidos tras el ajuste se muestran en la Tabla 7.1, en donde se aprecia el buen acuerdo que existe entre las frecuencias observadas y las derivadas en el laboratorio, lo que despeja cualquier duda sobre la detección de este anión en IRC +10216.

Según lo discutido anteriormente, la detección del anión C_8H^- en la banda de $\lambda 3$ mm resulta especialmente complicada, dado el bajo valor de su constante de rotación. De hecho, tras una cuidadosa revisión de los datos correspondientes al barrido espectral a $\lambda 3$ mm de IRC +10216 no se encontró ninguna línea que pudiera ser asignada con alguna fiabilidad a este anión (ver e.g. el espectro en la región de la transición $J=71-10$ a 82828.1 MHz en la Figura 5 de Cernicharo et al. 2007). Posteriormente, este ion negativo fue finalmente identificado por otros autores mediante observaciones astronómicas a longitudes de onda centimétricas, tanto en la envoltura circunestelar de IRC +10216 (Remijan et al. 2007; Kawaguchi et al. 2007) como en la nube oscura TMC-1 (Brünken et al. 2007a).

§ C_3N^-

La detección de C_3N^- en IRC +10216 vino a producirse de forma muy similar a la identificación previa de C_4H^- en esta misma fuente astronómica. Así, la síntesis de este anión y la subsiguiente caracterización del espectro de rotación en la región milimétrica, llevada a cabo en el laboratorio de espectroscopía milimétrica del *Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics*, hizo posible el cálculo de las frecuencias de las transiciones de rotación con una precisión de unos cuantos kHz. La posterior revisión del barrido espectral a $\lambda 3$ mm de IRC +10216 pronto dio como fruto la asignación de dos líneas previamente no identificadas a las transiciones $J=10-9$ y $J=11-10$ de C_3N^- , a 97029.6 y 106732.0 MHz respectivamente. Ambas líneas muestran intensidades relativamente débiles, $T_A^* \lesssim 10$ mK, tal y como se aprecia en la Fig. 7.2. La primera de ellas a 97.0 GHz se observa muy claramente libre de contaminación con otras líneas, con una relación señal sobre ruido excelente que hace posible derivar la frecuencia central de forma

precisa. La segunda transición a 106.7 GHz se encuentra solapada de forma importante con otra línea intensa que corresponde a la transición $J=77/2-75/2$ de C_6H en el estado ${}^2\Pi_{3/2}$. Aún así, el solapamiento no es tan severo como para impedir realizar un ajuste simultáneo a ambas líneas y derivar la frecuencia de la línea asignada a C_3N^- , la cual está de acuerdo, dentro del error de la observación, con la frecuencia de laboratorio para esta transición de C_3N^- . La transición $J=9-8$ a 87327.2 MHz cae también dentro de la banda de λ 3 mm pero se encuentra solapada de forma muy severa con la componente hiperfina $F=1-0$ de la transición $N_J=1_{3/2}-0_{1/2}$ de C_2H a 87328.6 MHz, la cual aparece como una línea muy intensa en el espectro de IRC +10216.

De cara a confirmar definitivamente la identificación de este nuevo anión molecular en IRC +10216, se llevó a cabo la búsqueda de las transiciones inmediatamente superiores en J accesibles a los receptores del telescopio IRAM 30-m, $J=14-13$ y $J=15-14$ a 135837.9 y 145539.4 MHz respectivamente. Las observaciones se llevaron a cabo en Septiembre y Octubre de 2007 utilizando los receptores D150 y C150 optimizados para trabajar en banda lateral única. Los detalles de las observaciones son similares a los descritos previamente respecto a la búsqueda de las líneas a 130.3 y 139.6 GHz de C_4H^- , excepto por las condiciones meteorológicas que sin ser tan excelentes como las correspondientes al período de Enero de 2007 fueron razonablemente buenas (la opacidad en la dirección del zenit a las frecuencias de observación se mantuvo entre 0.03 y 0.2). Así, tras un tiempo de integración (incluyendo el tiempo correspondiente a la posición de *offset*) de 8 h a 135.8 GHz y de 4 h a 145.5 GHz fue posible identificar sendas líneas relativamente débiles ($T_A^* = 5-10$ mK) a las frecuencias correspondientes a las transiciones $J=14-13$ y $J=15-14$, respectivamente, de C_3N^- (ver Fig. 7.2). La línea a 135.8 GHz aparece en una región limpia del espectro, lo que facilita la derivación de los parámetros de línea a partir del ajuste a ésta. La línea a 145.5 GHz en cambio aparece solapada con unas cuantas líneas débiles, correspondientes a una componente de la transición $J=105/2-103/2$ de C_6H en el estado ${}^2\Pi_{3/2}$ a 145526.7 MHz, y a las transiciones $7_{0,7}-6_{0,6}$ y $7_{2,5}-6_{2,4}$ a 145520.1 y 145532.3 MHz respectivamente. En este último caso resulta complicado realizar el ajuste simultáneo a todas las líneas presentes, lo que hace que e.g. el área integrada derivado para la transición $J=15-14$ de C_3N^- sea particularmente incierta. En cualquier caso, con cuatro transiciones de C_3N^- observadas existen evidencias más que suficientes para concluir que la identificación de este nuevo anión en IRC +10216 es segura. Los parámetros de línea derivados para esta especie se encuentran recogidos en la Tabla 7.1.

§ C_5N^-

La identificación de C_5N^- en IRC +10216 se ha llevado a cabo de forma sustancialmente diferente a la que se ha utilizado para detectar los dos iones negativos tratados previamente. Así, a diferencia de lo ocurrido para C_4H^- y C_3N^- , en el caso del anión C_5N^- no se ha logrado por el momento llevar a cabo la síntesis y caracterización del espectro de rotación en el laboratorio, de forma que no se dispone de frecuencias precisas para las transiciones de rotación en base a las que llevar a cabo la búsqueda astronómica.

La historia acerca de la identificación de C_5N^- en IRC +10216 nace de la revisión exhaustiva del barrido espectral a λ 3 mm de esta fuente obtenido con el telescopio IRAM 30-m, lo que ha permitido identificar varias series de líneas que guardan entre sí una relación armónica. Esto es, las distintas líneas de una misma serie pertenecen con mucha fiabilidad a transiciones de rotación de una misma especie. Por otra parte, resulta difícil establecer de qué especie química se trata, para lo cual es necesario llevar a cabo experimentos de espectroscopía, preferentemente en el rango de las microondas y/o (sub)milimétricas, en el laboratorio, en donde

es posible controlar las condiciones del experimento para establecer de forma prácticamente inequívoca cuál es la especie química responsable del espectro observado. Así, en el espectro a λ 3 mm de IRC +10216 aparecen al menos cuatro series de líneas que guardan entre sí una relación armónica, B1389, B1390, B1394, y B1401¹. Estas cuatro especies deben corresponder a moléculas lineales con un momento de inercia, i.e. con una masa y tamaño, similar al de C_6H y C_5N , especies con una constante de rotación igual a 1391.18612 ± 0.00003 y 1403.07981 ± 0.00054 MHz respectivamente (Linnartz et al. 1999; Kasai et al. 1997). Una de las series (B1394) consiste en dobletes de líneas, lo cual ocurre típicamente para moléculas lineales con un estado electrónico doblete (i.e. con una multiplicidad de spin igual a 2 como $^2\Sigma$, $^2\Pi$, ...). Otras dos de las series (B1390 y B1401) tienen números cuánticos de rotación semienteros, lo cual es habitual para moléculas con momento angular orbital electrónico no nulo (i.e. con un estado electrónico Π , Δ , ...). Estas tres series pueden ser asignadas en base experimentos de laboratorio a diferentes estados vibrónicos correspondientes al estado de vibración $\nu_{11}=1$ de C_6H ; B1394 \rightarrow $^2\Sigma^-$, B1390 \rightarrow $^2\Delta_{3/2}$, y B1401 \rightarrow $^2\Delta_{5/2}$ (Gottlieb et al. 2006; Cernicharo et al. 2008). La última serie (B1389) tiene números cuánticos de rotación enteros por lo que debe corresponder a una molécula lineal con un estado electrónico singlete $^1\Sigma$. Las frecuencias de las líneas de esta serie se ajustan razonablemente bien mediante una constante de rotación igual a 1388.860 ± 0.002 MHz y una constante de distorsión centrífuga igual a 33 ± 1 Hz, valores estos que están de acuerdo con los calculados mediante métodos ab initio para el anión C_5N^- , el cual posee un estado electrónico fundamental $^1\Sigma$. Así, Aoki (2000) calcula una constante de rotación para C_5N^- igual a 1388.93 ó 1387.89 MHz dependiendo del nivel de teoría utilizado, mientras que los cálculos de Botschwina & Oswald (2008) predicen una constante de rotación de 1389.4 MHz, con una incertidumbre menor de 1 MHz, y una constante de distorsión centrífuga de 33.8 Hz.

El buen acuerdo entre las constantes espectroscópicas obtenidas para la serie B1389 y las calculadas de forma teórica para C_5N^- es la mayor evidencia a favor de la identificación de este anión molecular en la envoltura circunestelar de IRC +10216. La presencia de C_5N^- en IRC +10216 resulta razonable en conexión con la detección previa de C_3N^- y de los aniones de la serie C_nH^- ($n = 4, 6, 8$) en este mismo objeto, y con la presencia de la correspondiente especie neutra y probable progenitora C_5N . De hecho, bajo la hipótesis de que la asignación B1389 \rightarrow C_5N^- es correcta, la relación de abundancias $[C_5N^-]/[C_5N]$ derivada se compara razonablemente bien con las relaciones encontradas para otros aniones dentro de la teoría de formación de los aniones a través de la captura electrónica por parte de la especie neutra correspondiente (ver Sec. 7.3). Existen, no obstante, otras especies químicas con una masa y tamaño similares a los de C_6H y C_5N a las que a priori podría asignarse la serie de líneas B1389. Un posible candidato es el isómero lineal del catión C_6H^+ , el cual no obstante posee un estado electrónico fundamental $^3\Sigma$ según los cálculos de Shnitko et al. (2006). Además la presencia de este catión en IRC +10216 resultaría ciertamente sorprendente en tanto que sólo un catión, HCO^+ , ha sido detectado en este objeto, en donde además está presente con una baja abundancia (Agúndez & Cernicharo 2006). Entre los posibles candidatos están también las moléculas lineales AlCCCN, AlNCCC, NaCCCN, y NaNCCC, las cuales tienen un estado electrónico fundamental $^1\Sigma$, un momento dipolar elevado (4.033, 6.152, 13.557, y 16.585 D respectivamente), y un momento de inercia cercano al de C_6H y C_5N . La constante de rotación de estas moléculas, no obstante, difiere del encontrado para la serie B1389 por una cantidad entre 45 y 87 MHz, i.e. en un 3-6 %, de acuerdo a los cálculos ab initio de Petrie (1999), lo cual probablemente resulta una discrepancia

¹La designación de las series corresponde al valor de la constante de rotación (en MHz), e.g. la serie denominada B1389 corresponde a una especie con una constante de rotación de ~ 1389 MHz.

demasiado severa como para considerar a estas especies serios candidatos a la serie B1389. Por último, la molécula MgCCCN, para la cual la constante de rotación es 1397 MHz según Petrie et al. (2003), posee un estado electrónico fundamental $^2\Sigma$, y no $^1\Sigma$ como se requiere para la serie B1389.

7.3 Abundancias y formación de aniones en IRC +10216

Con las detecciones presentadas en la sección anterior, ya son cinco los aniones moleculares identificados en la envoltura circunestelar de IRC +10216: C_4H^- , C_6H^- , C_8H^- , C_3N^- , y C_5N^- . Los tres aniones correspondientes a la serie C_nH^- han sido también identificados en otras fuentes astronómicas. En la Sec. 7.4 presentamos la detección de C_4H^- en la región de formación de estrellas de baja masa L1527, mientras que la última sección de este capítulo recoge la información completa sobre las detecciones de aniones moleculares producidas hasta la fecha en distintas fuentes astronómicas. Así, la envoltura de IRC +10216 es la única fuente en donde se han observado los cinco aniones moleculares identificados por el momento en el espacio, de modo que resulta un objeto especialmente adecuado para explorar en detalle la química asociada a los iones negativos. En esta sección presentamos el análisis llevado a cabo sobre la abundancia y condiciones de excitación de los aniones moleculares para los cuales hemos obtenido datos espectrales con el telescopio IRAM 30-m, i.e. básicamente todos menos C_8H^- . Además, estudiaremos aspectos relativos a la formación de estas especies en la envoltura circunestelar en base a modelos químicos.

En primer lugar trataremos de extraer algunas conclusiones sobre la distribución espacial de los aniones a partir del perfil de las líneas observadas. En una envoltura esférica en expansión y para líneas ópticamente delgadas, un perfil de línea de doble pico indica que la especie responsable de la emisión posee una distribución angular con un tamaño mayor que el haz principal del telescopio, mientras que aquellas especies distribuidas a lo largo de un área menor que el haz del telescopio muestran un perfil con un máximo plano. Las líneas de C_4H^- , C_3N^- , y C_5N^- observadas (ver Fig. 7.2) son por lo general poco intensas y la mayor parte han sido observadas con una relación señal sobre ruido insuficiente como para distinguir de forma clara el perfil de la línea. Unas pocas líneas, no obstante, han sido observadas con una relación señal sobre ruido muy buena (e.g. C_3N^- $J=10-9$ y C_5N^- $J=35-34$) y en ellas puede apreciarse un perfil con una forma de doble pico bien definida. Lo mismo ocurre para aquellas líneas del anión C_6H^- presentes en las regiones del barrido espectral a λ 3 mm que han sido observadas con una mayor sensibilidad (Cernicharo et al. en preparación). Este mismo perfil en forma de doble pico es característico de los radicales C_nH y C_nN , los cuales se encuentran concentrados en una región en forma de corteza más o menos esférica situada a $\sim 15-20''$, de acuerdo a las observaciones interferométricas (Guélin et al. 1993; Bieging & Tafalla 1993; ver Fig. 2.11). En base a estas consideraciones podemos concluir que los aniones deben poseer una distribución extendida con respecto al haz principal del telescopio IRAM 30-m, i.e. con un diámetro angular $\gtrsim 30''$ dado que $HPBW < 30''$ para este telescopio. Además, el notable parecido entre los perfiles de línea de los aniones y los de las correspondientes especies neutras (ver por ejemplo el caso de C_4H^- y C_4H en la figura 2 de Cernicharo et al. 2007) sugieren que ambas especies coexisten espacialmente en la envoltura de IRC +10216. Esto está en sintonía con los resultados del modelo químico construido por Millar et al. (2000), el cual predice que los aniones se forman en la envoltura externa de IRC +10216 a partir de las especies neutras correspondientes. Recientemente se han llevado a cabo observaciones de la transición $J=30-29$

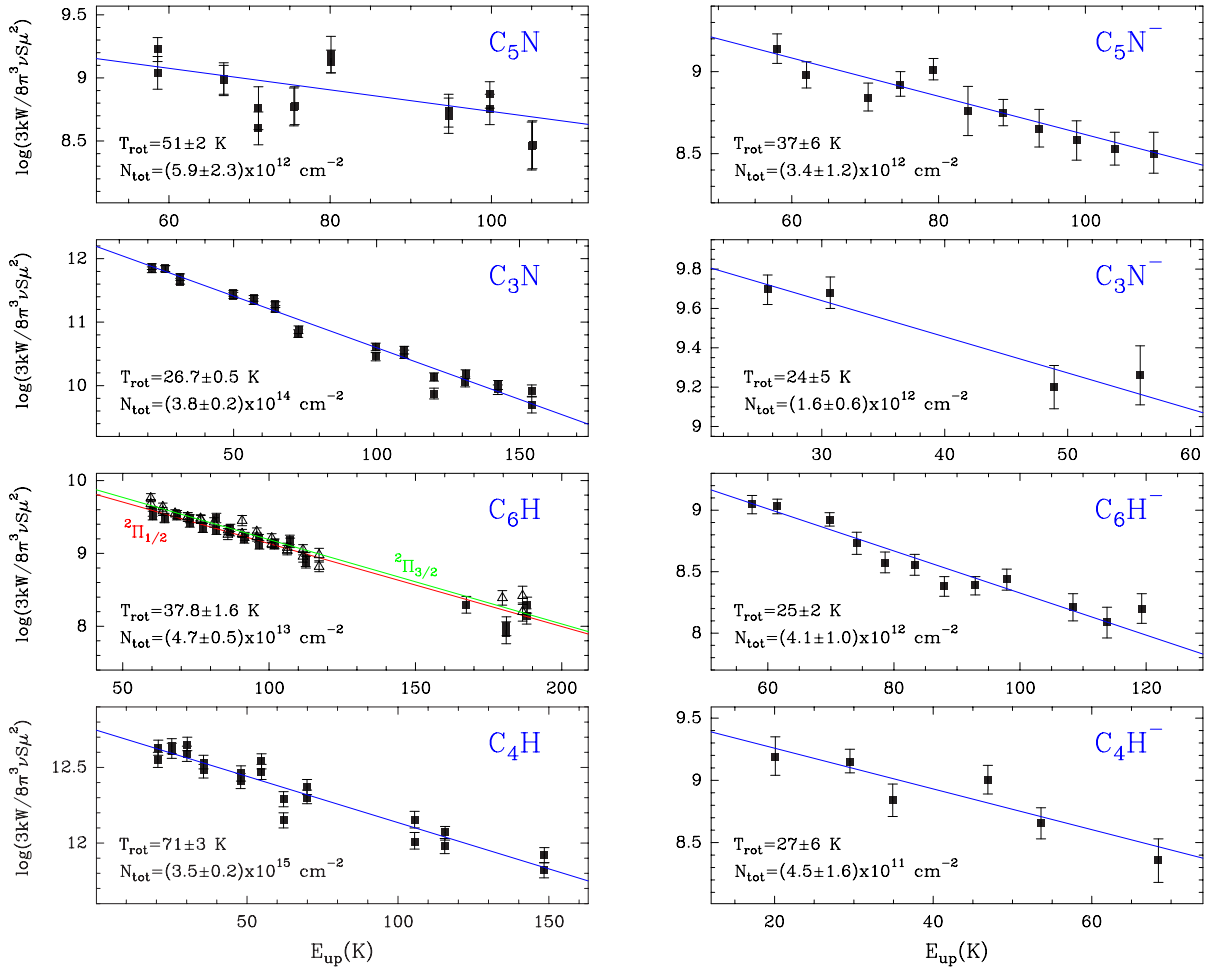


FIGURA 7.3: Diagramas de temperatura de rotación para C_4H , C_6H , C_3N , C_5N , y sus aniones en IRC +10216. Para todas las especies se ha asumido que la emisión está distribuida uniformemente en forma de un círculo en el cielo con un radio de $20''$. Los momentos dipolares adoptados para las distintas moléculas son: $\mu(C_4H) = 0.870$ D, $\mu(C_6H) = 5.536$ D (Woon 1995), $\mu(C_8H) = 6.3$ D (McCarthy et al. 1996), $\mu(C_3N) = 2.85$ D (McCarthy et al. 1995), $\mu(C_5N) = 3.385$ D (Botschwina 1996), $\mu(C_4H^-) = 6.19$ D (Botschwina 2000), $\mu(C_6H^-) = 8.2$ D, $\mu(C_8H^-) = 10.4$ D (Blanksby et al. 2001), $\mu(C_3N^-) = 3.1$ D (Thaddeus et al. 2008), y $\mu(C_5N^-) = 5.2$ D (Botschwina & Oswald 2008).

del anión C_6H^- a 82608.3 MHz con el interferómetro milimétrico de IRAM situado en el Plateau de Bure (Guélin et al. en preparación). Las observaciones poseen una resolución angular de $\sim 3''$ y muestran claramente cómo la emisión de esta línea de C_6H^- se concentra en una región con forma de corteza esférica situada a $\sim 15\text{-}20''$ de la estrella, distribución similar a la que se observa para la emisión de la línea $J=59/2\text{-}57/2$ de C_6H en el estado $^2\Pi_{1/2}$, a 82.3 GHz. Estos resultados confirman que los aniones moleculares están distribuidos y por tanto se forman en la envoltura externa de IRC +10216.

Para obtener una estimación de la abundancia y condiciones de excitación de los aniones observados hemos construido diagramas de temperatura de rotación para C_4H^- , C_6H^- , C_3N^- , y C_5N^- , así como para las respectivas especies neutras, a partir de las líneas de estas especies observadas en el rango milimétrico con el telescopio IRAM 30-m (ver Fig. 7.3). En base a lo discutido anteriormente hemos asumido que la emisión de los aniones y de los radicales tratados posee una distribución extensa, en forma de un círculo uniforme en el cielo con un radio de $20''$. El momento dipolar eléctrico, necesario para construir el diagrama de temperatura de rotación de una especie dada, no se conoce de forma experimental para ninguno de los aniones y radicales neutros estudiados. Los valores adoptados (ver nota a pie de la Fig. 7.3) proceden en

su mayoría de cálculos ab initio, y para algunas de las moléculas podrían estar afectados de una incertidumbre importante, la cual se traslada directamente al valor de la columna de densidad obtenido. Para los aniones y radicales estudiados derivamos temperaturas de rotación entre 25 y 50 K, excepto para el radical C_4H que posee una temperatura de rotación algo más elevada (71 ± 3 K) probablemente debido a que el efecto del bombeo infrarrojo a estados de vibración excitados es más importante para esta especie que para el resto. En general, las temperaturas de rotación de los aniones son similares a las encontradas para la mayor parte de moléculas formadas en la envoltura externa (ver Tablas 5.2, y 5.3).

Las columnas de densidad derivadas mediante los diagramas de temperatura de rotación permiten obtener una estimación de la relación de abundancias entre el anión y la correspondiente especie neutra, una de las magnitudes más relevantes de cara a la discusión de la química de los aniones. Así, tras incluir la contribución de los estados de vibración excitados de C_4H ($\nu_7=1$, $\nu_7=2$), C_6H ($\nu_{11}=1$), y C_3N ($\nu_5=1$) de acuerdo a los valores que figuran en las Tablas 5.2, y 5.3 obtenemos las siguientes relaciones de abundancias **anión:neutro** (en realidad relaciones entre las columnas de densidad de ambas especies):

$$\begin{aligned}
 N(C_4H^-)/N(C_4H) &= 0.0074 \% \\
 N(C_6H^-)/N(C_6H) &= 6.8 \% \\
 N(C_8H^-)/N(C_8H) &= 26 \% \\
 N(C_3N^-)/N(C_3N) &= 0.42 \% \\
 N(C_5N^-)/N(C_5N) &= 58 \%
 \end{aligned}
 \tag{7.10}$$

donde la relación $N(C_8H^-)/N(C_8H)$ ha sido tomada de Remijan et al. (2007) dado que no disponemos de observaciones de este anión a longitudes de onda milimétricas. La relación de abundancias **anión:neutro** obtenida para C_4H^- es inferior a la presentada en el artículo original de la detección de este anión en IRC +10216 (Cernicharo et al. 2007), principalmente debido a que la columna de densidad de C_4H^- derivada aquí es algo menor (en el análisis hemos añadido la línea $J=17-16$) y a que hemos incluido la contribución de los estados de vibración excitados de C_4H . Para los aniones C_6H^- , C_3N^- , y C_5N^- la relación de abundancias **anión:neutro** es similar a la encontrada previamente por Cernicharo et al. (2007), Thaddeus et al. (2008), y Cernicharo et al. (2008), respectivamente. Hacemos notar que de acuerdo a lo discutido en Cernicharo et al. (2008) la columna de densidad de C_5N podría estar infraestimada si el momento dipolar de este radical toma un valor intermedio entre 1 y 3.4 D, en cuyo caso la relación $N(C_5N^-)/N(C_5N)$ estaría sobreestimada.

Los aniones observados en IRC +10216 tienen en general una abundancia menor que la de sus respectivas especies neutras. No obstante, existen varios factores de índole espectroscópica que favorecen la detección astronómica de los aniones con respecto a las correspondientes especies neutras. En primer lugar, los aniones poseen una estructura electrónica de capa cerrada, de modo que sus niveles de rotación no se encuentran desdoblados como ocurre para los radicales neutros. El colapso de la estructura de niveles reduce el número de líneas en el espectro de rotación del anión de modo que éstas son más intensas que las líneas de la especie neutra correspondiente, en un factor 2 para radicales con un estado electrónico fundamental $^2\Sigma$ como C_4H , C_3N , o C_5N , y en un factor 4 para radicales con un estado $^2\Pi$ como C_6H y C_8H (debido a que además del desdoblamiento de tipo λ existen dos juegos de niveles asociados a los dos posibles estados de spin-órbita $^2\Pi_{1/2}$ y $^2\Pi_{3/2}$). En segundo lugar, los aniones poseen momentos dipolares sistemáticamente mayores que los de las respectivas especies neutras, de modo que las líneas del anión son más intensas que las del radical neutro en un factor igual al cuadrado del cociente entre los momentos dipolares de ambos.

Los cinco aniones detectados por el momento en el espacio tienen en común que sus respectivas especies neutras poseen afinidades electrónicas muy elevadas (> 3 eV), de modo que la formación del anión a partir del correspondiente radical neutro está muy favorecida en términos energéticos. En concreto $EA(C_4H) = 3.558$ eV, $EA(C_6H) = 3.809$ eV, $EA(C_8H) = 3.966$ eV (Blanksby et al. 2001), $EA(C_3N) = 4.59$ eV (Graupner et al. 2006), $EA(C_5N) = 4.50$ eV (Botschwina & Oswald 2008). A pesar de que todas estas moléculas poseen afinidades electrónicas similares, la relación de abundancias **anión:neutro** observada en IRC +10216 varía enormemente dependiendo de la especie en cuestión, desde valores tan bajos como 0.0074 % para C_4H^- hasta valores tan elevados como 26-58 % para C_8H^- y C_5N^- . En general se observa que la relación de abundancias **anión:neutro** aumenta con el tamaño de éstos, lo cual parece estar ligado al hecho de que el proceso de captura electrónica está especialmente favorecido para moléculas con un elevado número de átomos, y que por tanto poseen una gran cantidad de estados de vibración a través de los cuales es posible dispersar de forma eficaz el exceso de energía acumulado durante el proceso de formación del anión.

A continuación abordaremos el tema de la química de los aniones moleculares con objeto de poder interpretar las abundancias derivadas para estas especies en IRC +10216. En primer lugar resulta necesario identificar cuáles son las principales reacciones químicas responsables de la formación y destrucción de los aniones, y que por tanto gobiernan las abundancias de éstos en la envoltura circunestelar. En este punto, retomaremos las ideas originales de Herbst (1981), quien identificó los principales procesos químicos que dominan la química de los aniones moleculares en nubes interestelares y circunestelares. Así, la formación de un anión molecular A^- puede ocurrir a través una reacción de captura electrónica por parte de una especie neutra A en un proceso de asociación radiativa en el que tiene lugar la formación de un complejo activado $(A^-)^*$ y la posterior estabilización mediante emisión radiativa:



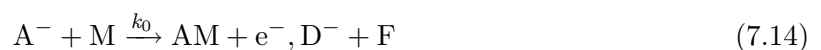
Alternativamente, la formación de A^- puede tener lugar mediante una reacción de captura electrónica disociativa por parte de una especie genérica AB:



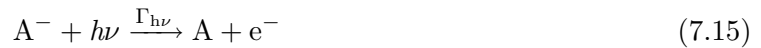
Este tipo de reacciones son generalmente endotérmicas ya que la energía de enlace de un electrón a una especie neutra A (i.e la afinidad electrónica de A) suele ser menor que la energía del enlace A-B. No obstante, para moléculas AB con enlaces débiles la reacción (7.12) puede ser exotérmica, y por lo tanto puede suponer una vía eficiente de formación de aniones A^- si la especie AB es suficientemente abundante. En lo que respecta a los procesos de destrucción, un anión A^- es fácilmente destruido al reaccionar con iones positivos:



donde la reacción puede transcurrir mediante un mecanismo de transferencia de carga que da lugar a la neutralización mutua de ambos iones o bien mediante algún otro mecanismo disociativo mediante el cual los reactivos pueden romperse en distintos fragmentos. La constante cinética k_+ suele tomar valores elevados, del orden de 10^{-8} - 10^{-7} $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ (Smith & Adams 1979). La reacción con una especie eléctricamente neutra M:



puede ser también un importante mecanismo de destrucción del anión A^- en el medio interestelar, especialmente si M es una especie reactiva y abundante, e.g. átomos de H. La reacción puede ocurrir mediante un mecanismo de asociación y expulsión de un electrón o bien puede ocurrir una fragmentación que da lugar a la formación de algún anión otro distinto. En el caso de aniones del tipo C_n^- y C_nH^- , la reacción con átomos de H ocurre ciertamente rápido, $k_0 \sim 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ según los experimentos de laboratorio (Snow & Bierbaum 2008). Por último, en regiones expuestas a un campo de radiación ultravioleta suficientemente intenso un anión A^- puede ser destruido al absorber un fotón con una energía mayor que la afinidad electrónica de la especie neutra A , lo que hace que se libere un electrón de modo que el ion negativo pierde su carga y pasa a un estado eléctricamente neutro:



donde la tasa de fotodesprendimiento de electrón $\Gamma_{h\nu}$ viene expresada en unidades cgs de s^{-1} .

De acuerdo a estos procesos de formación y destrucción, es posible expresar la relación de abundancias **anión:neutro** $[A^-]/[A]$ en estado estacionario de la siguiente manera:

$$\frac{[A^-]}{[A]} = \frac{\left(k_{\text{ra}} + k_{\text{da}} \frac{[AB]}{[A]}\right) [e^-]}{k_0[M] + k_+[C^+] + \Gamma_{h\nu}/n} \quad (7.16)$$

donde n es la densidad de partículas, respecto a la cual están expresadas las abundancias de las distintas especies. Atendiendo a la Ec. (7.16) podemos extraer algunas conclusiones, siempre teniendo en cuenta que esta ecuación únicamente es válida en estado estacionario. En caso de que la reacción de captura electrónica directa (7.11) domine la formación de un anión A^- , i.e. $k_{\text{ra}} \gg k_{\text{da}}[AB]/[A]$, la relación de abundancias $[A^-]/[A]$ es directamente proporcional a la constante cinética k_{ra} . Yendo aún más lejos, podemos imaginar una nube molecular en la que están presentes varios aniones A_i^- , de tal modo que todos ellos se forman mayoritariamente mediante una reacción de captura electrónica a partir de la correspondiente especie neutra A_i y son destruidos con una misma tasa, i.e. el denominador en la parte derecha de (7.16) es igual para todos ellos. En ese caso la relación de abundancias $[A_i^-]/[A_i]$ debe escalar con la constante cinética de captura electrónica $k_{\text{ra},i}$, o expresado de otra manera, debe existir una fuerte correlación entre la relación de abundancias $[A_i^-]/[A_i]$ y la constante cinética $k_{\text{ra},i}$. Por último, imponiendo la condición de que la nube sea eléctricamente neutra, i.e. $[e^-] = [C^+]$, es posible obtener un límite superior a la relación de abundancias $[A^-]/[A]$, el cual se alcanza en el caso límite en que la destrucción del anión A^- está dominada por las reacciones con cationes C^+ . En ese caso $[A^-]/[A] \rightarrow (k_{\text{ra}} + k_{\text{da}}[AB]/[A])/k_+$, o bien $[A^-]/[A] \rightarrow k_{\text{ra}}/k_+$ si la formación de A^- está dominada por la reacción de captura electrónica directa (7.11).

La Ec. (7.16) permite predecir la relación de abundancias **anión:neutro** $[A^-]/[A]$ a partir de las constantes cinéticas de las reacciones que gobiernan la formación y destrucción del anión A^- . No obstante, la información disponible en la literatura sobre las constantes cinéticas de las reacciones implicadas es ciertamente escasa, lo que limita el cálculo de relaciones de abundancias **anión:neutro** mediante la Ec. (7.16). En el laboratorio únicamente se han estudiado unas cuantas reacciones de destrucción de aniones, en concreto reacciones entre aniones del tipo C_n^- y C_nH^- y átomos neutros de H, O, y N (Snow & Bierbaum 2008). En lo que respecta a las reacciones de destrucción con cationes y fotones ultravioleta es posible obtener estimaciones razonables de la constante cinética utilizando sencillas teorías de captura y expresiones aproximadas de la sección eficaz de fotodesprendimiento de electrón, respectivamente (e.g. Wakelam & Herbst 2008; Millar et al. 2007). Las reacciones de captura electrónica directa

de tipo (7.11) son seguramente los procesos para los cuales es más difícil obtener las constantes cinéticas, ya que en general éstas no se miden en el laboratorio sino que habitualmente se calculan mediante teoría de espacio de fases, al igual que ocurre para otras reacciones de asociación radiativa (Petrie & Herbst 1997; Terzieva & Herbst 2000). En este punto, es posible utilizar la Ec. (7.16) de forma distinta y estimar las constantes cinéticas de las reacciones de captura electrónica a partir de las relaciones de abundancias **anión:neutro** derivadas mediante observaciones astronómicas. A continuación procederemos en esta línea y trataremos de derivar las constantes cinéticas de formación de los distintos aniones observados en IRC +10216, no a través de la Ec. (7.16) que únicamente es válida en estado estacionario sino mediante un modelo químico de la envoltura circunestelar de IRC +10216.

El modelo químico utilizado para la envoltura circunestelar de IRC +10216 se encuentra descrito en la Sec. 5.4. Aquí únicamente describiremos brevemente la red de reacciones químicas utilizada para modelizar la química de los aniones. El modelo químico incluye las series de aniones moleculares C_n^- ($n = 2, 10$), C_nH^- ($n = 2, 10$), y C_nN^- ($n = 1, 9$). Las principales reacciones de formación de aniones consideradas son reacciones de captura electrónica a través de asociación radiativa, i.e. del tipo (7.11). Para los cinco aniones observados en IRC +10216 (C_4H^- , C_6H^- , C_8H^- , C_3N^- , y C_5N^-), las constantes cinéticas de las respectivas reacciones de formación mediante captura electrónica se han dejado como parámetros libres en el modelo y se han variado hasta lograr reproducir las relaciones de columnas de densidad $N(A^-)/N(A)$ derivadas a partir de las observaciones astronómicas, las cuales figuran en (7.10). Esta manera de proceder proporciona una estimación independiente de la constante cinética k_{ra} que posteriormente puede ser comparada con los valores calculados de forma teórica. Para el resto de aniones, las constantes cinéticas de formación mediante captura electrónica se han tomado de cálculos teóricos: $k_{ra}(C_n)$ de Terzieva & Herbst (2000), $k_{ra}(C_nH)$ de Herbst & Osamura (2008), mientras que para las especies C_nN hemos asumido $k_{ra}(C_nN) = k_{ra}(C_{n+1}H)$. La formación de aniones en nubes interestelares y circunestelares también puede ocurrir de forma eficaz a través de reacciones de captura electrónica disociativa del tipo (7.12), especialmente si el reactivo AB es abundante. Concretamente, se ha sugerido que las siguientes reacciones exotérmicas:



podrían suponer una importante vía de formación de C_6H^- y C_8H^- en nubes moleculares donde los carbenos H_2C_6 y H_2C_8 sean suficientemente abundantes (Sakai et al. 2007b; Herbst & Osamura 2008). No obstante, las constantes cinéticas de estas reacciones no se conocen por lo que no las hemos incluido en el modelo químico. Más adelante discutimos sobre la viabilidad de las reacciones (7.17) y (7.18) como posible fuente de formación en IRC +10216 de los aniones C_6H^- y C_8H^- , respectivamente. La reacción análoga para dar C_4H^- es endotérmica por lo que no puede suponer un mecanismo importante de formación de este anión a las bajas temperaturas de las nubes moleculares. También se ha sugerido que la reacción exotérmica



podría ser una importante vía de síntesis del anión C_3N^- . Esta reacción ha sido incluida en el modelo químico de IRC +10216 dado que su constante cinética sí ha sido calculada por Petrie & Herbst (1997).

Como procesos de destrucción de los aniones se han incluido los tres tipos de reacciones, (7.13), (7.14), y (7.15), discutidos anteriormente. Hemos asumido que todos los aniones

moleculares considerados reaccionan con los cationes más abundantes en IRC +10216 (C^+ , $HCNH^+$, CH_3CNH^+ , HCO^+ , $C_4H_2^+$, y $C_2H_4^+$) con una constante cinética igual a $7.5 \times 10^{-8} (T/300)^{-1/2} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, donde T es la temperatura cinética en grados Kelvin (Herbst & Osamura 2008). Asimismo, hemos considerado que los aniones son destruidos al reaccionar con átomos neutros de H, C, O, y N. Hemos asumido que las reacciones entre aniones y átomos de C ocurren a través de un mecanismo de asociación y expulsión de un electrón con una constante cinética de $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Las reacciones con átomos de H, O, y N se han estudiado de forma experimental en el laboratorio (Eichelberger et al. 2007), por lo que hemos adoptado las constantes cinéticas medidas. Para aquellas reacciones específicas que no han sido estudiadas en el laboratorio por estos autores hemos asumido constantes cinéticas iguales a las de reacciones análogas que sí han sido estudiadas. De acuerdo a los experimentos de laboratorio, las reacciones con átomos de H ocurren principalmente a través de un mecanismo de asociación con expulsión de un electrón, aunque para algunos aniones C_n^- puede ocurrir un proceso de asociación sin expulsión de un electrón, de modo que se forma un nuevo anión C_nH^- . Para las reacciones entre aniones y átomos de O y N no se conocen las contribuciones relativas de los distintos productos, por lo que hemos utilizado los valores adoptados por Harada & Herbst (2008)² y Millar & Cordiner (2009), que asumen que las reacciones con átomos de O dan lugar a la sustracción de un átomo de C (i.e. formación de CO y de un anión de tamaño menor) mientras que las reacciones con átomos de N dan lugar a una amplia variedad de productos, por una parte asociación y expulsión de un electrón (i.e. destrucción neta de aniones moleculares) y por otra parte captura del átomo de N y fragmentación del anión inicial en distintos aniones de menor tamaño, principalmente CN^- y C_3N^- , de modo que estas reacciones suponen una vía adicional de formación de estos últimos aniones. Por último, en lo que respecta a las reacciones de los aniones moleculares con fotones ultravioleta hemos utilizado las tasas de fotodesprendimiento de electrón estimadas por Millar et al. (2007). En líneas generales, la red de reacciones relativas a la química de los aniones es similar a la utilizada por otros autores que han estudiado la química de los aniones moleculares en L1527 (Harada & Herbst 2008)² y en IRC +10216 (Millar & Cordiner 2009), excepto por algunas pequeñas diferencias, como el diferente valor utilizado aquí para las constantes cinéticas de las reacciones de formación de C_4H^- , C_6H^- , C_8H^- , C_3N^- , y C_5N^- mediante captura electrónica directa.

En la Fig. 7.4 se muestran las abundancias calculadas en función de la distancia a la estrella para los aniones observados en IRC +10216 y para las correspondientes especies neutras. De acuerdo al modelo químico, los aniones se forman mayoritariamente a través de la reacción de captura electrónica por parte de la especie neutra correspondiente, de modo que ambos, anión y radical, coexisten en la misma región de la envoltura ya que la formación del primero requiere de la presencia del segundo. Las constantes cinéticas k_{ra} derivadas para las reacciones de captura electrónica vía asociación radiativa que dan lugar a la formación de C_4H^- , C_6H^- , C_8H^- , C_3N^- , y C_5N^- figuran en la Tabla 7.2, en donde se comparan con valores teóricos.

Las reacciones de captura electrónica disociativa no parecen suponer una fuente importante de formación de aniones en la envoltura de IRC +10216. Por ejemplo, la formación de C_6H^- únicamente podrá venir dominada por la reacción (7.17) si la constante cinética k_{da} es al menos ~ 14 veces mayor que el valor derivado para k_{ra} , ya que $[H_2C_6]/[C_6H] \sim 1/14$ según la Tabla 5.2. Esto es, k_{da} debe ser mayor de $4.0 \times 10^{-7} (T/300)^{-1/2} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, lo cual parece un valor demasiado elevado. Resulta difícil evaluar la formación de C_8H^- a través de la reacción (7.18) ya que el carbeno H_2C_8 no ha sido por el momento detectado en IRC +10216. En lo que respecta

²Ver el fichero osu.01.2009 en la página web <http://www.physics.ohio-state.edu/~eric/research.html>

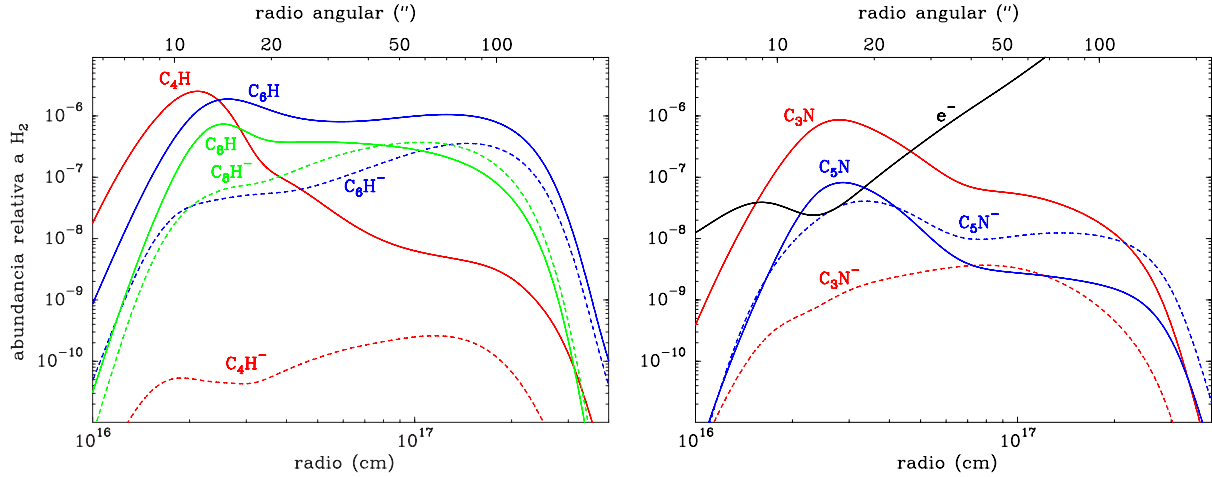


FIGURA 7.4: Abundancias calculadas con el modelo químico de la envoltura circunestelar de IRC +10216 para los radicales C_nH , C_nN y sus aniones en función de la distancia a la estrella. En el eje superior se muestra el radio angular para una distancia a IRC +10216 de 120 pc.

a la formación de C_3N^- mediante la reacción (7.19), la constante cinética k_{da} debería ser al menos ~ 500 veces mayor que k_{ra} dado que HNC es ~ 500 veces menos abundante que C_3N . En hilo con esto, en el modelo químico la reacción (7.19) no contribuye de forma apreciable a la formación de C_3N^- . Las reacciones entre aniones moleculares de gran tamaño y átomos neutros de H, O, y N también proporcionan una fuente adicional de formación de aniones de pequeño tamaño. No obstante, los productos resultantes de las reacciones que involucran a átomos de O y N son desconocidos, de modo que por el momento resulta difícil cuantificar en qué medida resultan importantes este tipo de reacciones para la formación de un anión dado. Por ejemplo, en el modelo químico la formación del anión C_4H^- ocurre mediante la captura electrónica por parte del radical C_4H , pero también de forma importante a través de la reacción entre C_5H^- y O, la cual no ha sido estudiada en el laboratorio. Para esta reacción hemos asumido que los productos principales son $C_4H^- + CO$ y que la constante cinética es igual a la medida por Eichelberger et al. (2007) para la reacción entre C_6H^- y O. Esto sin duda introduce una incertidumbre adicional en el valor de $k_{ra}(C_4H)$ estimado. De hecho, si se eliminan las reacciones entre aniones y átomos neutros que producen C_4H^- , entonces es necesario incrementar el valor de $k_{ra}(300\text{ K})$ para C_4H desde 2.0×10^{-11} hasta $7.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ para lograr reproducir la relación $N(C_4H^-)/N(C_4H)$ observada. Algo parecido ocurre con el anión C_3N^- , el cual se forma a través de la reacción de captura electrónica por parte del radical C_3N , pero también es uno de los productos recurrentes en las reacciones de los aniones C_n^- y C_nH^- ($n \geq 5$) con átomos de N. Estas reacciones, sin embargo poseen constantes cinéticas no demasiado elevadas ($\sim 10^{-12}$ - $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) lo que limita su contribución a la formación neta de C_3N^- . Así, si se eliminan todas estas reacciones con átomos de N que dan lugar a C_3N^- entonces el valor de $k_{ra}(300\text{ K})$ para C_3N únicamente ha de ser incrementado desde 2×10^{-9} hasta $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Para el resto de aniones observados en IRC +10216 (C_6H^- , C_8H^- , y C_5N^-) la principal vía de síntesis es la reacción de captura electrónica por parte de los respectivos radicales neutros. En lo que respecta a los procesos de destrucción, en la envoltura de IRC +10216 todos los aniones son destruidos mayoritariamente mediante reacciones con átomos de H y con cationes C^+ . Otros procesos como la interacción con fotones ultravioleta interestelares o reacciones con otros cationes o especies neutras destruyen son de menor importancia de cara a la destrucción de los aniones.

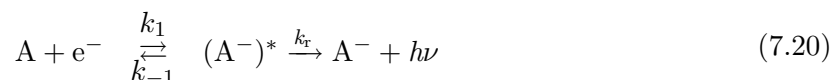
Resulta ilustrativo comparar los valores de k_{ra} derivados a partir del modelo químico y las relaciones de columnas de densidad **anión:neutro** observadas de IRC +10216 con los valores

TABLA 7.2: Constantes cinéticas de reacciones de captura electrónica vía asociación radiativa.

Reacción	$k_{\text{ra}}(300 \text{ K})$	
	IRC +10216	Teórica
$\text{C}_4\text{H} + \text{e}^- \rightarrow \text{C}_4\text{H}^- + h\nu$	2.7×10^{-11}	1.1×10^{-8}
$\text{C}_6\text{H} + \text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}^- + h\nu$	3.0×10^{-8}	6.2×10^{-8}
$\text{C}_8\text{H} + \text{e}^- \rightarrow \text{C}_8\text{H}^- + h\nu$	1.5×10^{-7}	6.2×10^{-8}
$\text{C}_3\text{N} + \text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{N}^- + h\nu$	2.5×10^{-9}	2.0×10^{-10}
$\text{C}_5\text{N} + \text{e}^- \rightarrow \text{C}_5\text{N}^- + h\nu$	5.0×10^{-7}	–

Las constantes cinéticas k_{ra} tienen unidades de $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ y una dependencia con la temperatura del tipo $(T/300)^{-1/2}$. Los valores de k_{ra} etiquetados como IRC +10216 corresponden a los derivados mediante el modelo químico de la envoltura circunestelar y el ajuste a las relaciones de columnas de densidad anión:neutro observadas que figuran en (7.10). Los valores de k_{ra} calculados han sido tomados de Herbst & Osamura (2008) para las reacciones de formación de C_4H^- , C_6H^- , y C_8H^- , y de Petrie & Herbst (1997) para la reacción de formación de C_3N^- .

teóricos de k_{ra} calculados mediante métodos de química cuántica (ver Tabla 7.2). Antes de ello es conveniente mencionar las incertidumbres inherentes a ambos métodos. Los valores de k_{ra} derivados en IRC +10216, por una parte poseen las incertidumbres asociadas a la determinación de las relaciones entre columnas de densidad $N(\text{A}^-)/N(\text{A})$, las cuales han sido obtenidas a partir de diagramas de temperatura de rotación, i.e. asumiendo que los niveles de rotación de una especie dada están poblados de forma térmica de acuerdo a una única temperatura de rotación y que las moléculas se encuentran distribuidas uniformemente a lo largo de un cierto área en el cielo. Ambas aproximaciones son ciertamente discutibles aunque deberían afectar de forma similar tanto al radical neutro como al anión, de forma que al manejar relaciones entre columnas de densidad, y no valores absolutos de éstas, el error asociado a estas aproximaciones debería verse minimizado. Por otra parte, el modelo químico posee importantes fuentes de incertidumbre asociadas al desconocimiento de los productos de ciertas reacciones (e.g. en el caso de las reacciones entre aniones y átomos de O y N) y al hecho de que la red de reacciones considerada pueda ser incompleta, i.e. que existan reacciones no consideradas que afecten de forma importante a la formación o destrucción de los aniones, lo cual parece posible en tanto que actualmente nos encontramos en la infancia del estudio de la química de los aniones y por tanto las redes de reacciones utilizadas son ciertamente limitadas. Por su parte, los valores de k_{ra} teóricos también poseen una incertidumbre asociada a la evaluación de la constante cinética para reacciones de asociación radiativa. De acuerdo a la teoría de asociación radiativa aplicada a una reacción de captura electrónica (e.g. Herbst & Osamura 2008), la reacción transcurre con la captura de un electrón y la formación de un complejo activado $(\text{A}^-)^*$, el cual puede descomponerse en los reactivos iniciales o bien estabilizarse mediante la emisión de radiación dando lugar a un anión A^- estable:



donde las constantes cinéticas y tasas de los distintos procesos elementales son k_1 ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$), k_{-1} (s^{-1}), y k_r (s^{-1}), y donde la constante cinética global para la reacción de captura electrónica puede expresarse como $k_{\text{ra}} = k_1 k_r / (k_{-1} + k_r)$. La constante cinética k_1 es fácil de estimar mediante alguna sencilla teoría de captura, mientras que la tasa k_{-1} puede estimarse mediante consideraciones de balance detallado. La tasa de emisión radiativa k_r es más difícil de evaluar correctamente ya que es necesario estimar las contribuciones de los distintos estados excitados mediante cálculos de química cuántica. Únicamente para aquellas especies con un gran número

de estados excitados accesibles en energía, i.e. especies A de gran tamaño, en que $k_r \gg k_{-1}$, la evaluación de k_{ra} se vuelve extremadamente simple ya ésta se reduce a k_1 , i.e. a la constante cinética de Langevin.

Atendiendo a la Tabla 7.2 vemos que los valores de k_{ra} derivados en IRC +10216 se corresponden razonablemente bien con los valores teóricos para las reacciones de formación de C_6H^- y C_8H^- (dentro de un factor 2) y algo peor para C_3N^- (1 orden de magnitud de diferencia). En el caso de la reacción de formación de C_4H^- existe una muy notable diferencia ya que la constante cinética teórica es casi tres órdenes de magnitud mayor que la derivada en IRC +10216. Teniendo en cuenta las consideraciones previas acerca de las incertidumbres en los valores de k_{ra} podemos concluir que las constantes cinéticas teóricas para las reacciones de formación de C_6H^- , C_8H^- , e incluso C_3N^- están razonablemente de acuerdo con los valores derivados en IRC +10216, mientras que la notable diferencia encontrada en el caso de C_4H^- debe responder bien a una notable deficiencia de la teoría o bien a algún proceso químico de destrucción de aniones que afecte de manera drásticamente selectiva al anión C_4H^- y que haya sido ignorado en el modelo. Lo primero parece más probable. Hacemos notar que hubiéramos llegado a las mismas conclusiones de haber adoptado en el modelo químico los valores teóricos de las constantes cinéticas k_{ra} , en cuyo caso el modelo predeciría una relación $N(C_4H^-)/N(C_4H)$ muy por encima de la observada en IRC +10216 (ver e.g. Millar et al. 2007; Millar & Cordiner 2009). La constante cinética k_{ra} derivada en IRC +10216 para la reacción de formación de C_5N^- es ciertamente elevada, como consecuencia de la elevada relación $N(C_5N^-)/N(C_5N)$ encontrada. No obstante, la relación de columnas de densidad podría haber sido sobreestimada si el momento dipolar de C_5N es menor de 3.385 D, lo que implicaría que la constante cinética k_{ra} ha sido igualmente sobreestimada. Por último, hacemos notar que las constantes cinéticas k_{ra} derivadas en IRC +10216 (ver Tabla 7.2) están fuertemente correlacionadas con las relaciones de columnas de densidad **anión:neutro** observadas, recogidas en (7.10), lo que indica que en el modelo químico la formación de los aniones está dominada por la reacción de captura electrónica por parte de la especie neutra correspondiente, y que los procesos de destrucción ocurren con una tasa (en s^{-1}) similar para todos los aniones.

Aparte de los cinco iones negativos observados en IRC +10216, el modelo químico predice que otros aniones moleculares están presentes con abundancias relativamente elevadas, de modo que podrían ser detectados en un futuro. Por ejemplo, el modelo químico predice unas relaciones $N(C_5H^-)/N(C_5H) = 7\%$ y $N(C_7H^-)/N(C_7H) = 45\%$, lo que de acuerdo a las columnas de densidad observadas para los radicales C_5H y C_7H (ver Tabla 5.2) implicaría unas columnas de densidad de $2-3 \times 10^{12}$ para los aniones C_5H^- y C_7H^- . Estos aniones son algo menos estables que los aniones C_nH^- con n par (las afinidades electrónicas de C_5H y C_7H son 2.56 y 2.97 eV respectivamente, i.e. algo menores que las de C_nH para $n = 4, 6, 8$), aunque poseen momentos dipolares suficientemente elevados, 5.7 y 8.2 D respectivamente (Blanksby et al. 2001). Por otra parte, la detección astronómica de estas especies está menos favorecida que la de aniones C_nH^- con n par desde un punto de vista espectroscópico ya que el espectro de rotación posee una estructura fina como consecuencia de que el estado electrónico fundamental es 3A . En cualquier caso, el espectro de rotación de estas especies no se ha medido por el momento en el laboratorio, lo que de momento hace muy difícil su búsqueda astronómica. Otro tipo de aniones muy abundantes en la envoltura de IRC +10216 según el modelo químico son las cadenas de carbono C_n^- para $n \geq 5$, las cuales alcanzan columnas de densidad similares a las de las respectivas especies neutras, $1-3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. El hecho de que las especies C_3 y C_5 hayan sido positivamente identificadas en IRC +10216 (Hinkle et al. 1988; Bernath et al. 1989) sugiere que los aniones C_n^- de gran tamaño podrían ser igualmente identificadas a través

de su espectro de vibración en el rango infrarrojo. Estas predicciones están en líneas generales de acuerdo con el reciente modelo químico de IRC +10216 construido por Millar & Cordiner (2009), algunas de ellas fueron ya avanzadas hace algunos años por Millar et al. (2000).

Por último, resulta interesante hacer algunas consideraciones respecto a los dos aniones más pequeños de las series C_nH^- y C_nN^- , C_2H^- y CN^- respectivamente. El modelo químico predice que, a diferencia del resto de aniones de la serie de mayor tamaño, éstos no se forman de manera eficaz a través de las respectivas reacciones de captura electrónica por parte de los radicales C_2H y CN (las cuales son muy lentas, $\sim 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ de acuerdo al cálculo para la reacción de formación de C_2H^- realizado por Herbst & Osamura 2008), pero que sí alcanzan una abundancia apreciable a través de reacciones del anión H^- con acetileno y cianuro de hidrógeno, respectivamente:



En concreto, las relaciones **anión-neutro** predichas por el modelo químico son $N(C_2H^-)/N(C_2H) = 0.0004 \%$ y $N(CN^-)/N(CN) = 0.07 \%$, valores que están de acuerdo con los límites superiores derivados a partir de la búsqueda de las transiciones $J=1-0$ de C_2H^- a 83278.1 MHz (ver Fig. 7.2) y $J=2-1$ de CN^- a 224525.1 MHz con el telescopio IRAM 30-m, que arrojan como resultado $N(C_2H^-)/N(C_2H) < 0.003 \%$ y $N(CN^-)/N(CN) < 0.5 \%$ (Agúndez et al. 2008d).

7.4 Detección de C_4H^- en L1527

En esta sección presentamos la identificación del anión C_4H^- en una fuente astronómica diferente a IRC +10216, en concreto se trata de la región de formación de estrellas de baja masa conocida como L1527. La identificación de este ion negativo tuvo lugar durante la búsqueda de varios aniones moleculares en diferentes fuentes astronómicas llevada a cabo a longitudes de onda milimétricas. Aquí nos centraremos en la detección positiva de C_4H^- en L1527 y obviaremos los detalles relativos al resto de observaciones, los cuales no obstante pueden encontrarse en Agúndez et al. (2008d).

La búsqueda del anión C_4H^- en la nube molecular L1527 vino motivada por la elevada abundancia del radical precursor C_4H y por la detección previa del anión C_6H^- en esta misma fuente (Sakai et al. 2007b, 2008a). Para ello llevamos a cabo la búsqueda de las transiciones $J=9-8$ y $J=10-9$ de C_4H^- , a 83787.3 y 93096.5 MHz respectivamente, con el telescopio IRAM 30-m en Julio y Agosto de 2007. La posición elegida para llevar a cabo la búsqueda de este anión fue la que ocupa la fuente infrarroja embebida en la nube molecular, IRAS 04368+2557, en donde previamente había sido detectado el anión C_6H^- , y cuyas coordenadas son $\alpha_{2000.0}=04^h39^m53.9^s$, $\delta_{2000.0}=+26^\circ03'11.0''$. Las observaciones se realizaron utilizando los receptores A100/B100 que operan en la banda de λ 3 mm, con la banda lateral inferior (LSB) como banda lateral única (SSB) y con un rechazo de la banda imagen de > 20 dB. Durante las observaciones se varió ligeramente la frecuencia del oscilador local con objeto de identificar posibles líneas provenientes de la banda imagen. Las temperaturas de sistema (T_{sys}) fueron típicamente de 100-140 K. Dado que las líneas en L1527 son relativamente estrechas (típicamente $\Delta v \lesssim 1 \text{ km s}^{-1}$) se utilizó como espectrómetro un autocorrelador con una resolución espectral de 40 kHz, lo que corresponde a $\sim 0.13 \text{ km s}^{-1}$ en velocidad radial equivalente a λ 3 mm. Con objeto de determinar la relación de abundancias de abundancias **anión:neutro** $[C_4H^-]/[C_4H]$ en L1527 también se llevaron a cabo observaciones de las transiciones $N=9-8$, $11-10$, y $12-11$ de C_4H a 85.6, 104.7, y 114.2

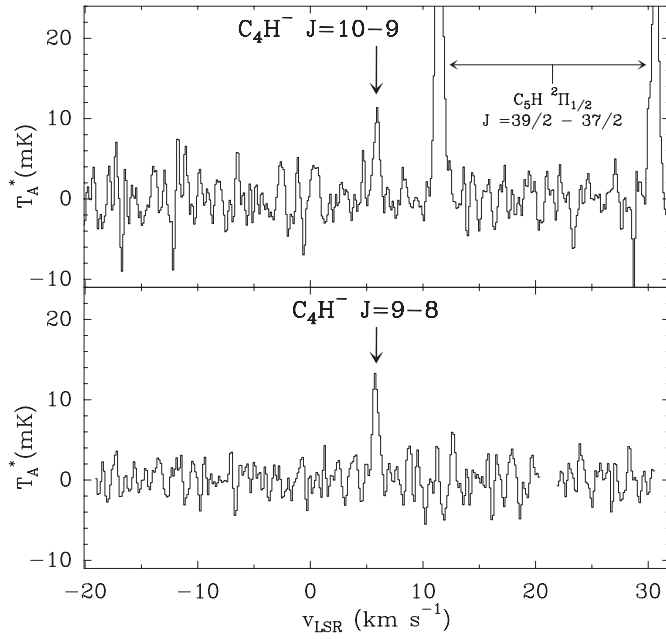


FIGURA 7.5: Líneas en emisión observadas en la dirección de L1527 con el telescopio IRAM 30-m correspondientes a las transiciones $J=9-8$ y $J=10-9$ del anión C_4H^- . En el mismo espectro en donde aparece la línea $J=10-9$ de C_4H^- se aprecian también dos líneas intensas correspondientes a las dos componentes de la transición $J=39/2-37/2$ del radical C_5H .

GHz respectivamente. Para estas observaciones la resolución espectral fue degradada a 80 kHz para disponer de una ancho de banda de 80 MHz y poder observar simultáneamente las dos componentes de cada transición $N' \rightarrow N''$ de C_4H las cuales están separadas por ~ 40 MHz. Las observaciones se llevaron a cabo en el modo de conmutación en frecuencia (*frequency-switching*), con un desplazamiento de la frecuencia del oscilador local (*throw*) de 7.14 MHz. Este modo de observación maximiza la eficiencia del tiempo de observación y en general resulta apropiado para aquellas fuentes astronómicas con un espectro relativamente limpio, i.e. líneas estrechas y baja densidad espectral de líneas, como es el caso de L1527. El apuntado y la posición del foco del telescopio se comprobaron de forma periódica, cada 1-2 h, mediante un barrido en azimut y elevación de planetas o cúasares cercanos, todas ellas fuentes de continuo intensas a longitudes de onda milimétricas.

En la Fig. 7.5 se muestran las líneas $J=9-8$ y $J=10-9$ de C_4H^- detectadas en L1527 tras un tiempo de integración de 13.8 y 22.1 h, respectivamente. Los parámetros derivados para estas dos líneas de C_4H^- y para las transiciones observadas de C_4H se encuentran recogidos en la Tabla 7.3. Las dos líneas de C_4H^- observadas destacan claramente sobre el ruido del espectro, con una relación señal sobre ruido de 5–7 en T_A^* para una resolución espectral de 40 kHz. Si la resolución espectral es degradada al nivel de la anchura de las líneas, entonces la relación señal sobre ruido es superior a 10. Ambas líneas muestran un perfil de tipo gaussiano, con una anchura a mitad de máximo $\Delta v \sim 0.6$ km s $^{-1}$, y aparecen centradas a una velocidad $V_{LSR} = +5.85$ km s $^{-1}$, parámetros éstos que están de acuerdo con los derivados para líneas de otras moléculas carbonadas como C_4H (ver Tabla 7.3), C_5H , C_6H , y C_6H^- (Sakai et al. 2007b, 2008a). Con dos líneas de C_4H^- detectadas de forma tan clara, según se muestra en la Fig. 7.5, podemos dar por segura la identificación de C_4H^- en L1527. La línea $J=9-8$ de C_4H^- ha sido además detectada de forma independiente por Sakai et al. (2008b) en L1527, aunque con una relación señal sobre ruido algo peor que la alcanzada en nuestras observaciones, lo que llevó a estos autores a considerar la detección de esta única línea, y por tanto del anión C_4H^- , como

TABLA 7.3: Parámetros de línea de C_4H^- y C_4H en L1527.

Molécula	Transición	Frecuencia (MHz)	T_A^* m(K)	Δv (km s ⁻¹)	V_{LSR} (km s ⁻¹)	$\int T_A^* dv$ (mK km s ⁻¹)
C_4H^-	$J=9-8$	83787.295	13(2)	0.62(9)	+5.80(3)	8(1)
	$J=10-9$	93096.548	11(2)	0.59(9)	+5.90(4)	7(1)
C_4H	$N=9-8$ $J=9.5/8.5$	85634.012	947(11)	0.74(6)	+5.95(2)	747(11)
	$N=9-8$ $J=8.5-7.5$	85672.578	871(11)	0.77(6)	+5.89(2)	712(11)
	$N=11-10$ $J=11.5-10.5$	104666.566	681(10)	0.75(6)	+5.92(2)	542(10)
	$N=11-10$ $J=10.5-9.5$	104705.109	656(10)	0.70(6)	+5.88(2)	487(10)
	$N=12-11$ $J=12.5-11.5$	114182.516	712(14)	0.61(4)	+5.93(3)	462(13)
	$N=12-11$ $J=11.5-10.5$	114221.039	663(13)	0.58(4)	+5.85(3)	406(12)

Los parámetros de línea se han obtenido mediante el ajuste de las líneas a una función gaussiana. El número entre paréntesis es la incertidumbre (1σ) en unidades de los últimos dígitos. El parámetro Δv es la anchura total a mitad de máximo.

tentativa.

Con objeto de estimar la relación de abundancias **anión:neutro** $[C_4H^-]/[C_4H]$ en L1527 y comparar con los valores encontrados en otras fuentes astronómicas, se han construido sendos diagramas de temperatura de rotación para el anión C_4H^- y para el radical C_4H , a partir de los parámetros que figuran en la Tabla 7.3. Hemos asumido que la emisión de las líneas observadas se distribuye sobre una región en el cielo con un tamaño superior al del haz principal del telescopio IRAM 30-m (HPBW = 20-30" para las frecuencias observadas). Las observaciones de C_4H llevadas a cabo por Sakai et al. (2008a) demuestran que la emisión de esta especie se extiende sobre un área extenso, con un tamaño de al menos 40", lo que justifica esta aproximación, al menos para C_4H aunque seguramente también para C_4H^- dado que estas dos especies están relacionadas desde un punto de vista químico y es de esperar que coexistan en las mismas regiones de la nube molecular. La temperatura de rotación derivada para C_4H a partir de los tres dobletes de líneas observados es 14.1 ± 1.6 K, mientras que la relación de intensidades integradas de las dos líneas de C_4H^- detectadas sugiere igualmente un valor de 14 K para la temperatura de rotación del anión. Estos valores están de acuerdo con los encontrados para otras moléculas carbonadas observadas en L1527 y se corresponde con la temperatura cinética de la nube, 13.9 K de acuerdo a la observación de varias líneas de CH_3C_2H (Sakai et al. 2008a). De acuerdo a los diagramas de temperatura de rotación, las columnas de densidad a lo largo de la línea de visión y promediadas sobre el haz del telescopio son iguales a 1.6×10^{10} y 1.5×10^{14} cm⁻² para C_4H^- y C_4H respectivamente, lo que resulta en una relación de abundancias **anión:neutro** $N(C_4H^-)/N(C_4H) = 0.011$ %, i.e. del mismo orden que el valor derivado en la envoltura circumestelar de IRC +10216 (0.0074 %, según veíamos en la Sec. 7.3).

7.5 Aniones moleculares en el espacio - Perspectivas

Como punto final de este capítulo, en esta sección trataremos de aportar una visión global sobre el estudio de los aniones moleculares en Astronomía. Por el momento, este campo cuenta con una base observacional más bien escasa, en tanto que la comunidad científica únicamente ha conseguido detectar unos cuantos aniones moleculares en unas pocas fuentes astronómicas. No obstante, este campo está progresando muy rápidamente y es probable que en el futuro próximo veamos producirse nuevas detecciones de iones negativos, ampliando así

TABLA 7.4: Relaciones de abundancias **anión:neutro** (en %) en varias fuentes astronómicas.

	$\frac{[\text{C}_2\text{H}^-]}{[\text{C}_2\text{H}]}$	$\frac{[\text{C}_4\text{H}^-]}{[\text{C}_4\text{H}]}$	$\frac{[\text{C}_6\text{H}^-]}{[\text{C}_6\text{H}]}$	$\frac{[\text{C}_8\text{H}^-]}{[\text{C}_8\text{H}]}$	$\frac{[\text{CN}^-]}{[\text{CN}]}$	$\frac{[\text{C}_3\text{N}^-]}{[\text{C}_3\text{N}]}$	$\frac{[\text{C}_5\text{N}^-]}{[\text{C}_5\text{N}]}$
Envolturas circunestelares ricas en carbono (C-CSEs)							
IRC +10216	<0.0030	0.0074	6.8	26	<0.52	0.42	58
CRL2688			<23				
Nubes moleculares densas							
TMC-1	<0.033	<0.004	1.6	4.6	<1.9	<0.8	
L1527	<0.0036	0.011	9.3		<0.20		
L1544			2.5				
L1521F			4				
L483		<0.033			<1.3		
Barnard 1	<0.048	<0.024			<0.40		
L134N	<0.25	<0.062			<6.5		
L1512			<11				
L1521B			<2.2				
L1495B			<2.4				
Regiones de fotodisociación (PDRs)							
Horsehead		<0.033	<8.9		<0.55		
Orion Bar		<0.064			<0.17		
NGC7023	<0.035				<2.6		
Nubes difusas							
CB17(L1389)			<4.2				

Los valores corresponden a relaciones de columnas de densidad **anión:neutro** y han sido tomados de Agúndez et al. (2008d), Thaddeus et al.(2008), Gupta et al. (2009), y de esta tesis. En negrita figuran los valores que corresponden a detecciones positivas de aniones moleculares. El resto de valores son simplemente límites superiores.

el inventario existente hasta el momento y haciendo posible un estudio comparativo entre los distintos tipos de regiones interestelares y circunestelares donde la presencia de aniones está más favorecida.

En la Tabla 7.4 y en la Fig. 7.6 se encuentra recogida, en forma de relaciones de abundancias **anión:neutro**, la información relativa a las distintas búsquedas astronómicas de aniones moleculares llevadas a cabo hasta la fecha. Básicamente, hasta el momento las únicas detecciones positivas de aniones se han producido en la envoltura circunestelar de la estrella AGB rica en carbono IRC +10216 y en unas pocas nubes moleculares densas como TMC-1, L1527, L1544 y L1521F, mientras que en otros tipos de regiones como nubes difusas o regiones de fotodisociación la búsqueda de aniones no ha dado éxito por el momento. El ion negativo observado de forma más frecuente es C_6H^- , el primer anión molecular identificado en el espacio (McCarthy et al. 2006), el cual ha sido detectado en todas las fuentes astronómicas en donde se han descubierto aniones. Las razones de ello parecen estar relacionadas con el tamaño intermedio de esta molécula carbonada, suficientemente pequeño como para poseer una abundancia absoluta apreciable en diferentes regiones interestelares y circunestelares y suficientemente grande como para que la formación del anión a partir del radical neutro ocurra de forma eficaz. El anión de mayor tamaño C_8H^- posee una abundancia con respecto a la especie neutra superior a la de C_6H^- , aunque su elevado tamaño hace que en el medio interestelar la especie neutra posea

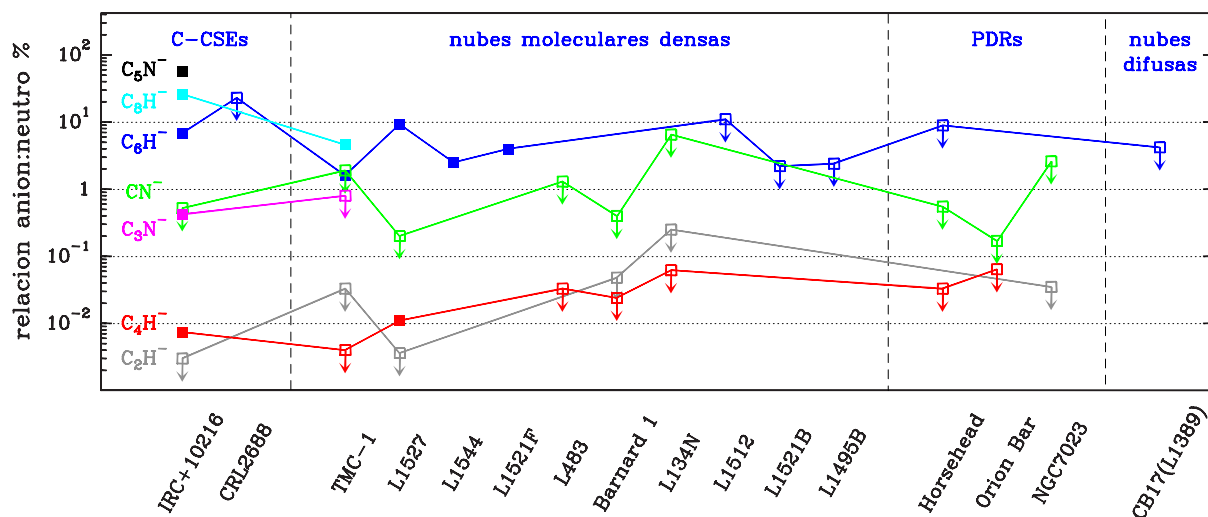


FIGURA 7.6: Relaciones de abundancias anión:neutro en distintas fuentes astronómicas. El símbolo ■ indica detección positiva del anión mientras que el símbolo □ indica que el anión no ha sido detectado por lo que el valor es un límite superior a la relación de abundancias anión:neutro. La gráfica ha sido construida a partir de los valores que figuran en la Tabla 7.4.

una abundancia absoluta moderadamente baja, lo que dificulta la detección astronómica, tanto del anión como del radical neutro. De hecho el radical C₃H únicamente ha sido detectado en dos fuentes astronómicas (IRC +10216 y TMC-1), y en ambas el correspondiente anión ha sido también identificado. El anión C₅N⁻, recientemente descubierto (Cernicharo et al. 2008), posee un tamaño similar al de C₆H⁻ y una abundancia relativa a la especie neutra notablemente superior a la de C₆H⁻. Así, si la identificación tentativa de este anión se confirma, éste podría ser un candidato ideal para ser detectado en otras fuentes astronómicas donde el correspondiente radical neutro esté presente con una abundancia apreciable. En lo que respecta a los aniones de menor tamaño C₄H⁻ y C₃N⁻, sus abundancias suponen tan sólo una pequeña fracción (especialmente en el caso de C₄H⁻) de la de sus respectivas especies neutras, las cuales no obstante tienen abundancias absolutas moderadamente elevadas en el medio interestelar, lo que facilita la detección de los respectivos aniones. Lo mismo ocurre yendo hacia los miembros más pequeños de las series C_nH⁻ y C_nN⁻, aunque en este caso los aniones C₂H⁻ y CN⁻ no han sido aún identificados en el espacio. En la mayor parte de regiones interestelares y circunestelares los radicales neutros C₂H y CN poseen abundancias absolutas superiores a las de otros miembros de las series C_nH y C_nN, aunque la baja eficacia de las reacciones de formación de los aniones mediante captura electrónica a partir de las respectivas especies neutras parece limitar de forma severa la abundancia que estos aniones pueden llegar a alcanzar. Existen, no obstante, otras vías de formación alternativas a la captura electrónica vía asociación radiativa (e.g. captura electrónica disociativa, reacciones entre aniones C_n⁻ y C_nH⁻ con átomos de N), de modo que estos aniones de pequeño tamaño podrían alcanzar abundancias apreciables en ciertas regiones interestelares y circunestelares donde las vías alternativas sean operativas.

Dado que los aniones moleculares descubiertos hasta la fecha en el espacio consisten en cadenas carbonadas, las fuentes astronómicas en donde éstos han sido identificados son generalmente nubes moleculares con un alto contenido de moléculas carbonadas, lo cual no significa que la existencia de aniones esté restringida a este tipo de regiones, sino que parece más bien responder al hecho de que por el momento los únicos aniones caracterizados en el laboratorio con una resolución espectral suficiente como para llevar a cabo su búsqueda astronómica son del tipo C_nH⁻ y C_nN⁻. Moléculas de otra clase que posean una elevada afinidad electrónica

(e.g. OH, NCO, CH₃C₂, CH₂CN, COOH) bien podrían dar lugar a aniones de forma eficaz en otro tipo de fuentes astronómicas como regiones de formación estelar. Atendiendo a las fuentes astronómicas en que sí se han detectado aniones moleculares, es posible realizar un pequeño estudio comparativo en base a las relaciones de abundancias **anión:neutro** derivadas. En la nube oscura TMC-1 los aniones están presentes a un menor nivel, con respecto a las correspondientes especies neutras, que en la envoltura circunestelar de IRC +10216 y que en la nube molecular L1527. Por ejemplo, la relación [C₆H⁻]/[C₆H] en TMC-1 es 4–6 veces menor que en IRC +10216 y L1527, mientras que el límite superior obtenido para [C₄H⁻]/[C₄H] es 2–3 veces menor que los valores derivados las otras dos fuentes, y por último la relación [C₈H⁻]/[C₈H] es unas 6 veces menor que la encontrada en IRC +10216. Estas diferencias en las relaciones de abundancias **anión:neutro** responden seguramente a diferencias en las condiciones físicas de estas regiones.

Para discutir esto vamos a recuperar en este punto la Ec. (7.16). Asumiendo que la principal vía de formación de un anión A⁻ es la captura electrónica por parte de una especie neutra A y que la destrucción del anión por la interacción con fotones ultravioleta es despreciable frente a los otros dos mecanismos de destrucción (esto último se verifica para las nubes moleculares así como para la envoltura circunestelar de IRC +10216, según el modelo químico presentado en la Sec. 7.3), obtenemos la siguiente expresión para la relación de abundancias **anión:neutro** [A⁻]/[A] en función de los procesos de formación y destrucción del anión A⁻:

$$\frac{[A^-]}{[A]} = \frac{k_{ra}/k_+}{\frac{k_0[H]}{k_+[e^-]} + 1} \quad (7.23)$$

donde hemos impuesto la condición de que la nube sea eléctricamente neutra y además hemos asumido que las especies neutras que dominan la destrucción de A⁻, según la reacción (7.14), son átomos de H. De acuerdo a la Ec. 7.23, la relación de abundancias [H]/[e⁻] resulta clave a la hora de determinar la relación **anión:neutro** [A⁻]/[A]. Así, en caso de que la abundancia de electrones sea suficientemente elevada con respecto a la abundancia de átomos de H, de tal modo que $k_+[e^-] \gg k_0[H]$, la relación [A⁻]/[A] alcanza su valor máximo posible, igual a k_{ra}/k_+ . Esta situación límite únicamente se alcanzará en aquellas regiones en que $[e^-]/[H] \gg 0.001-0.01$, ya que típicamente $k_0/k_+ = 100-1000$. De acuerdo a este simple razonamiento basado en una situación de estado estacionario, en aquellas regiones interestelares o circunestelares con una abundancia de electrones baja, tal que $[e^-]/[H] \ll 0.001-0.01$, los aniones estarán presentes a un menor nivel con respecto a sus respectivas especies neutras. En este punto, es necesario hacer algunas consideraciones. En primer lugar, este razonamiento únicamente es válido para aquellos aniones A⁻ que se formen mayoritariamente a través de la reacción de captura electrónica por parte de la especie neutra A. En segundo lugar, podría parecer que en una región con un elevado grado de ionización la presencia de aniones debería estar favorecida, lo cual puede ser cierto pero no siempre tiene por qué ser así ya que el parámetro relevante es la relación de abundancias [e⁻]/[H] de modo que si la abundancia de átomos de H es también elevada la formación de aniones puede estar fuertemente inhibida. Además, ocurre que en aquellas regiones con un elevado grado de ionización, e.g. nubes difusas, la formación de moléculas de una cierta complejidad química está inhibida debido a la presencia de un importante campo de radiación ultravioleta, de modo que las abundancias absolutas de radicales neutros de un cierto tamaño como C₆H son en general bajas. En estas regiones además la interacción con los fotones ultravioleta pueden ser el principal mecanismo de destrucción de los aniones con lo que la Ec. (7.23) no sería válida.

Estas consideraciones resultan de cierta utilidad para interpretar algunas de las diferencias observadas en las relaciones de abundancias **anión:neutro** entre las distintas fuentes

astronómicas. Por ejemplo, una diferencia importante entre las nubes moleculares TMC-1 y L1527 es que la última parece estar en un estado evolutivo más avanzado de modo que se encuentra en una situación de colapso gravitacional y posee una densidad superior. En una nube molecular densa, un aumento de la densidad de partículas conlleva una disminución de la abundancia relativa de electrones, aunque también ocurre que la abundancia relativa de átomos de H disminuye de forma aún más acusada³, de modo que la relación $[e^-]/[H]$ se incrementa, y con ella la relación de abundancias **anión:neutro**, de acuerdo a la Ec. (7.23). Así, podemos utilizar las relaciones de abundancias $[C_6H^-]/[C_6H]$ observadas en TMC-1 y en L1527 (ver *Tabla 7.4*) y la Ec. (7.23) para derivar la relación $[e^-]/[H]$ en ambas fuentes. Tomando como valores de las constantes cinéticas a 10 K $k_{ra} = 1.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (según la expresión derivada en IRC +10216; ver *Tabla 7.2*), $k_+ = 4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, y $k_0 = 5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, obtenemos que la relación $[e^-]/[H]$ es igual a 5×10^{-5} en TMC-1 y 4×10^{-4} en L1527. Esto es, la relación $[e^-]/[H]$ es cerca de un orden de magnitud mayor en L1527 que en TMC-1, lo que interpretado en términos de densidad de partículas (según la nota a pie de página ³) implica que la densidad es unas 100 veces mayor en L1527 que en TMC-1, lo que está razonablemente de acuerdo con estimaciones independientes de la densidad en ambas fuentes ($\gtrsim 10^6 \text{ cm}^{-3}$; Sakai et al. 2008a) a la de TMC-1 ($\sim 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$; Pratap et al. 1997). En el caso de IRC +10216, a partir de la relación de abundancias $[C_6H^-]/[C_6H]$ derivada y tomando los valores de las distintas constantes cinéticas a $\sim 40 \text{ K}$ (la temperatura en $r \sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}$, en donde el radical C_6H y el anión C_6H^- muestran su máximo de emisión; Guélin et al. en preparación) obtenemos una relación $[e^-]/[H]$ igual a 5×10^{-4} , la cual está razonablemente de acuerdo con el valor proporcionado por el modelo químico, 3×10^{-4} en $r = 2 \times 10^{16} \text{ cm}$, en donde $[e^-] = 3 \times 10^{-8}$ y $[H] = 10^{-4}$. Esto es, en general vemos que la presencia de aniones con una elevada abundancia está favorecida en aquellas nubes

³En nubes moleculares densas la abundancia relativa de átomos de hidrógeno $[H]$ varía de forma inversamente proporcional a la densidad de partículas, mientras que la abundancia relativa de electrones $[e^-]$ varía de forma inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la densidad de partículas. Esto se puede demostrar considerando los principales procesos de formación y destrucción de átomos de H y de electrones. Así, los átomos de hidrógeno se forman principalmente a partir de la ionización por rayos cósmicos de moléculas de H_2 seguida de la reacción de H_2^+ para dar H_3^+ :



mientras que la principal vía de destrucción de átomos de H es la recombinación sobre la superficie de los granos de polvo para formar hidrógeno molecular. Por tanto, en estado estacionario llegamos a:

$$\xi n_{H_2} = R_f n_H ; \quad [H] = \frac{n_H}{n_{H_2}} = \left(\frac{\xi}{2R_f} \right) \frac{1}{n_{H_2}} \quad (7.26)$$

donde ξ es la tasa de ionización de H_2 por rayos cósmicos, R_f es la constante cinética de formación de H_2 sobre la superficie de los granos de polvo (definida en la Ec. 3.55 y con unidades cgs de $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$), n_{H_2} y n_H son las densidades de partículas de H_2 y H respectivamente, n es la densidad total de átomos de hidrógeno en forma atómica o molecular (en nubes moleculares densas $n \sim 2n_{H_2}$ ya que $n_{H_2} \gg n_H$). Por otra parte, la formación de electrones viene principalmente dominada por la reacción (7.24) mientras que la principal vía de destrucción son las recombinaciones con cationes:



donde C^+ es un catión genérico y k_{dr} es la constante cinética de la reacción de recombinación entre el catión y un electrón. Así, en estado estacionario llegamos a:

$$\xi n_{H_2} = k_{dr} n_{e^-} n_{C^+} ; \quad [e^-] = \frac{n_{e^-}}{n_{H_2}} = \left(\frac{\xi}{k_{dr}} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{n_{H_2}}} \quad (7.28)$$

donde n_{e^-} y n_{C^+} son las densidades de partículas de electrones y cationes respectivamente, y donde hemos asumido que la mayor parte de la carga negativa y positiva está en forma de electrones libres y de cationes en fase gas, respectivamente, i.e. $n_{e^-} = n_{C^+}$ de modo que la nube sea eléctricamente neutra.

moleculares con una relación de abundancias $[e^-]/[H]$ elevada y siempre que las especies neutras correspondientes sean abundantes.

Las relaciones de abundancias **anión:neutro** derivadas mediante observaciones astronómicas pueden ser utilizadas para trazar algunas de las propiedades físicas y químicas de las nubes donde los aniones son detectados. Hemos visto cómo la relación $[C_6H^-]/[C_6H]$, y en general cualquier relación $[A^-]/[A]$, permite estimar el cociente de abundancias $[e^-]/[H]$, y por tanto la fracción de ionización $[e^-]$ si la abundancia de átomos de H es conocida. La fracción de ionización en nubes moleculares es un parámetro clave que determina la escala de tiempo asociada al colapso gravitacional y a la formación de estrellas (Shu et al. 1987). Este parámetro ha venido a estimarse tradicionalmente a través de observaciones de cationes moleculares como HCO^+ y DCO^+ y de relaciones de abundancias $[DCO^+]/[HCO^+]$ y $[HCO^+]/[CO]$, junto con la construcción de modelos químicos (Casselli et al. 1998). El descubrimiento de los aniones moleculares en nubes interestelares abre una nueva vía para estimar de forma independiente la fracción de ionización en base a las relaciones de abundancias **anión:neutro** observadas (Flower et al. 2007).

De cara al futuro se abren nuevas e interesantes perspectivas sobre el estudio de los aniones moleculares en el medio interestelar y circunestelar. Por una parte, la caracterización en el laboratorio del espectro de rotación de nuevos iones negativos permitirá llevar cabo nuevas detecciones astronómicas de aniones moleculares. Una de las mayores dificultades consiste en la síntesis de aniones con una abundancia suficientemente elevada como dar lugar a líneas detectables, aunque esto es seguramente una cuestión de prueba y error, y optimización de las condiciones del experimento. En este sentido, recientemente Amano et al. (2008) ha conseguido producir abundancias apreciables de los aniones CN^- , C_2H^- , y C_4H^- y caracteriza sus respectivos espectros de rotación a longitudes de onda submilimétricas, emulando así el estudio previo de estos aniones llevado a cabo por el grupo de espectroscopía milimétrica del *Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics* (Gottlieb et al. 2007; Brünken et al. 2007b; Gupta et al. 2007). Por otra parte, nuevas búsquedas astronómicas de los aniones ya descubiertos permitirán aportar una visión más amplia sobre el grado en que estas especies están presentes en distintos tipos de regiones interestelares y circunestelares. En este sentido, estudios como los llevados a cabo por Agúndez et al. (2008d) y Gupta et al. (2009) resultarán de gran utilidad en el futuro, y seguramente darán lugar a algún descubrimiento sorprendente. Desde un punto de vista teórico, aún deben ser evaluadas las consecuencias de la presencia de aniones moleculares en el medio interestelar. Por ejemplo, las abundancias derivadas para algunos aniones de gran tamaño implican que éstos pueden ser los principales portadores de la carga negativa en algunas nubes moleculares, en lugar de electrones libres o partículas de gran tamaño como granos de polvo o PAHs, lo que ciertamente tiene consecuencias para la física (e.g. la relación carga/masa de los iones es un parámetro importante en fenómenos como la difusión ambipolar) y la química (la recombinación de cationes moleculares ocurre de forma diferente si la partícula negativa es un electrón libre o un anión molecular, en el primer caso suele ser disociativa mientras que en el último es más habitual que ocurra la neutralización mutua) de las nubes moleculares.

Capítulo 8

Conclusiones y Perspectivas

Como punto final a esta tesis, en este capítulo trataremos de alcanzar una visión general de la química en la envoltura circunestelar de IRC +10216, prototipo de estrella AGB rica en carbono. Las más de 70 moléculas detectadas hasta el momento en esta fuente astronómica permiten obtener una visión muy detallada de la química característica de envolturas circunestelares ricas en carbono, difícilmente alcanzable para otros objetos del mismo tipo. Discutiremos cómo se compara la química que tiene lugar en la envoltura de IRC +10216 con la de otras fuentes astronómicas con una riqueza molecular similar, como la nube oscura TMC-1, y con la propia de otras envolturas en torno a estrellas evolucionadas ricas en carbono en diferentes estados evolutivos. Por último resumimos las principales conclusiones alcanzadas a lo largo de esta tesis y planteamos las perspectivas que el trabajo presentado abre, tanto en lo que respecta a trabajo futuro pendiente como al estudio de esta privilegiada fuente astronómica con telescopios que en el futuro próximo estarán disponibles para la comunidad científica, como el telescopio espacial infrarrojo *Herschel Space Observatory* y el interferómetro milimétrico ALMA.

8.1 Visión general de la química en la envoltura de IRC +10216

La envoltura circunestelar de IRC +10216 es ciertamente una de las fuentes astronómicas que muestran una mayor riqueza molecular, como demuestra el hecho de que se hayan detectado hasta 76 moléculas distintas. Esto es, aproximadamente la mitad del total de moléculas descubiertas en el medio interestelar y circunestelar están presentes en esta fuente astronómica. En el barrido espectral llevado a cabo con el telescopio IRAM 30-m en la banda de λ 3 mm se ha observado una muy importante fracción del contenido molecular total de IRC +10216 (hasta 60 compuestos químicos distintos, algunos de ellos en forma de distintas especies isotópicas y/o en distintos estados de vibración), lo que permite realizar un análisis exhaustivo de la química circunestelar y derivar las abundancias y las condiciones de excitación de las moléculas en base a un conjunto de datos homogéneos, en el sentido de que han sido obtenidos con un mismo telescopio. En este sentido, en el Cap. 5 hemos presentado un análisis exhaustivo de algunas de las especies observadas en IRC +10216. Asimismo, el trabajo desarrollado a lo largo de esta tesis ha dado lugar a la detección de nuevas moléculas en esta envoltura circunestelar, en concreto las especies CH_2CN , $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$, $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$, H_2CS , HCP , PH_3 , C_4H^- , C_3N^- , y C_5N^- (Agúndez et al. 2007, 2008b, 2008c; Cernicharo et al. 2007, 2008; Thaddeus et al. 2008), las cinco últimas detectadas por primera vez en el espacio, lo que ha hecho que merezca la pena abordar con cierto nivel de detalle el estudio de distintos aspectos de la química circunestelar de IRC +10216 como son la química de las moléculas orgánicas parcialmente saturadas, de los compuestos con fósforo, y de los aniones moleculares, aspectos tratados en los Caps. 5, 6, y 7 respectivamente.

De cara a obtener una visión general de la química en la envoltura circunestelar de IRC +10216 hemos construido la Tabla 8.1, que recoge el inventario total de moléculas detectadas en esta fuente y sus abundancias relativas a H_2 , y en base a la cual vamos a discutir las principales características de la química de esta envoltura circunestelar, única entre las de su especie por sus favorables condiciones de observación desde La Tierra. Las distintas moléculas identificadas en IRC +10216 se encuentran organizadas en columnas por grupos químicos en la Tabla 8.1: (1) moléculas con oxígeno, (2) hidrocarburos, (3) compuestos con nitrógeno, (4), (5), y (6)

TABLA 8.1: Moléculas detectadas en la envoltura de IRC +10216 y abundancias relativas a H₂.

10^{-3}	CO	1(-3)																		
10^{-4}			C ₂ H ₂	8(-5)																
					HCN	2(-5)														
10^{-5}			CH ₄	3.5(-6)																
			C ₂ H	3(-6)	NH ₃	2(-6)														
			C ₄ H	2.5(-6)	CN	1.7(-6)														
			C ₂	1(-6)	HC ₃ N	1.4(-6)				SiC ₂	1.2(-6)									
10^{-6}			C ₃	1(-6)						SiS	1(-6)									
					C ₃ N	4(-7)	CS	5(-7)												
										SiH ₄	2.2(-7)									
					HC ₅ N	2(-7)				SiO	1.2(-7)									
10^{-7}	H ₂ O	1(-7)	C ₅	1(-7)	HNC	1(-7)														
			l-C ₃ H	5(-8)																
	OH	4(-8)	C ₆ H	4(-8)						SiC	4(-8)									
			C ₅ H	3(-8)	CH ₃ CN	3(-8)	C ₂ S	3(-8)										AlCl	3.5(-8)	
			c-C ₃ H ₂	3(-8)																
			CH ₃ C ₂ H	3(-8)																
			c-C ₃ H	2(-8)	HC ₇ N	2(-8)												HCP	2.5(-8)	
			C ₂ H ₄	2(-8)															NaCN	*
	H ₂ CO	1.3(-8)	H ₂ C ₄	1.4(-8)			C ₃ S	1.2(-8)												
10^{-8}										CP	1(-8)									
			C ₈ H	8(-9)	HC ₉ N	8(-9)	H ₂ CS	7(-9)	SiN	8(-9)	PH ₃	8(-9)	MgNC	8(-9)						
					CH ₂ CN	7(-9)													AlF	7.5(-9)
					HC ₂ N	6(-9)														
					C ₅ N	4(-9)														
			C ₇ H	3(-9)	HCCNC	4(-9)														
			H ₂ C ₆	3(-9)	C ₂ H ₃ CN	4(-9)	H ₂ S	4(-9)	c-SiC ₃	4(-9)										
			C ₆ H ⁻	3(-9)	C ₅ N ⁻	2.3(-9)			SiC ₄	3(-9)										
	C ₃ O	2(-9)	C ₈ H ⁻	1.5(-9)	HC ₄ N	2(-9)			SiCN	2(-9)										
			H ₂ C ₃	1.5(-9)	C ₃ N ⁻	1.1(-9)	C ₅ S	1.2(-9)	SiNC	1.1(-9)	PN	1(-9)	NaCl	1(-9)						
10^{-9}											C ₂ P	1(-9)	AlNC	1(-9)						
	HCO ⁺	7(-10)			HNCCC	5(-10)							MgCN	5(-10)						
			C ₄ H ⁻	3(-10)										KCl	2.5(-10)					
10^{-10}																				

Las 76 moléculas detectadas en la envoltura de IRC +10216 y sus respectivas abundancias relativas a H₂, donde $a(b)$ significa $a \times 10^b$. Las moléculas se encuentran organizadas en columnas según su composición química y por colores en base a su distribución y origen más probable en la envoltura. Las abundancias de aquellas moléculas formadas en las regiones internas de la envoltura, ya sea en fase gas en condiciones de equilibrio químico (en color rojo) o sobre la superficie de los granos de polvo y por lo tanto presentes a partir de la región de condensación del polvo, como es probable que ocurra para los hidruros (en color verde), han sido derivadas en la Sec. 5.3 o tomadas de la literatura (ver Tabla 5.6). La abundancia de NaCN se encuentra entre 6×10^{-9} y 10^{-7} según Turner et al. (1994). Las abundancias de las moléculas formadas en la envoltura externa (en color azul) han sido calculadas a partir de las columnas de densidad recogidas en las Tablas 5.2 y 5.3, y asumiendo $N(\text{H}_2) = 1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$ (aproximadamente la columna de densidad total de H₂ contenida en la región entre 10" y 30" en donde se concentran la mayor parte de estas moléculas), o bien han sido tomadas de la literatura para C₂ (Bakker et al. 1997), C₃ (Cernicharo et al. 2000b), C₅ (Bernath et al. 1989), HC₉N (Truong-Bach et al. 1993), H₂O (Agúndez & Cernicharo 2006), OH (Ford et al. 2003), H₂CO (Ford et al. 2004), C₈H⁻ (Remijan et al. 2007), HC₃N, C₃N, y C₄H (esta tesis; ver Sec. 5.4). La tabla ha sido adaptada a partir de la Tabla 1 de Glassgold (1996).

moléculas con S, Si, y P respectivamente, y por último (7) moléculas con otros elementos químicos, i.e. F, Cl, Al, Mg, Na, y K.

En primer lugar hacemos notar que la abundancia máxima alcanzada por las moléculas de los distintos grupos químicos (i.e. la abundancia de la especie más abundante dentro de cada columna en la **Tabla 8.1**) refleja en gran medida la abundancia cósmica de los distintos elementos químicos, $\sim 10^{-4}$ para O, C, N, $\sim 10^{-5}$ para S y Si, y $\sim 10^{-7}$ para P. Este hecho, que pudiera parecer obvio, indica que las abundancias elementales en la envoltura de IRC +10216 no muestran alteraciones bruscas con respecto a las abundancias cósmicas (i.e. las abundancias en la fotosfera del Sol; Asplund et al. 2005), excepto por el "sutil" incremento en la abundancia de C que, al superar a la abundancia de O, domina completamente el aspecto global de la **Tabla 8.1**, el cual sería radicalmente diferente si $[C]/[O] < 1$. En cualquier caso, a partir de las abundancias moleculares es muy difícil acceder a conocer cuáles son las abundancias de los distintos elementos químicos, ya que las primeras únicamente pueden proporcionar límites inferiores a las últimas debido a que una importante fracción de los elementos puede estar contenida en pequeñas partículas sólidas de polvo, especialmente para los elementos refractarios. Una mejor manera de acceder a información sobre el grado de procesamiento que el material circunestelar ha sufrido al provenir del interior de la estrella es a través de la determinación de la relación de abundancias entre especies isotópicas, algo que hemos obviado a lo largo de esta tesis aunque sobre lo que discutimos brevemente en la **Sec. 8.3**.

Una de las primeras cosas que llaman la atención en la **Tabla 8.1** es la escasez de moléculas con oxígeno, lo que naturalmente está relacionado con la naturaleza rica en carbono del gas circunestelar de IRC +10216. Las especies que atrapan una mayor cantidad de oxígeno son CO y en menor medida SiO, especies estas que son en la práctica las únicas moléculas con oxígeno observadas de forma habitual en otras envolturas circunestelares ricas en carbono. La observación en IRC +10216 de otras moléculas menos abundantes como H₂CO, C₃O, y HCO⁺ (el único catión molecular observado en la envoltura de IRC +10216) apunta hacia la existencia en otras envolturas circunestelares ricas en carbono de una química del oxígeno no despreciable aunque tenga lugar a un menor nivel de abundancia. Además, IRC +10216 es la única estrella AGB rica en carbono en cuya envoltura se ha observado H₂O con una abundancia significativa, muy por encima de las predicciones de los modelos químicos, lo que constituye hoy en día uno de los enigmas más difíciles de entender en el campo de la Astrofísica Molecular y cuya elucidación, posiblemente en el futuro próximo gracias al telescopio espacial *Herschel Space Observatory*, puede tener importantes implicaciones. Este es buen ejemplo de cómo el estudio de la química "marginal" (por marginal nos referimos a la química de aquellas especies menos abundantes o cuya emisión está lejos de dominar el espectro del objeto) en fuentes privilegiadas como IRC +10216 puede dar lugar a importantes descubrimientos.

Atendiendo a la **Tabla 8.1** vemos que la composición química de la envoltura de IRC +10216 está en gran medida dominada por cadenas carbonadas muy insaturadas (i.e. con una relación H/C baja) formadas a partir del acetileno (C₂H₂) y del cianuro de hidrógeno (HCN). Éstas consisten en especies del tipo C_n, radicales C_nH (y probablemente poliinos C_{2n}H₂ que al no poseer momento dipolar eléctrico carecen de espectro de rotación), cianopoliinos HC_{2n+1}N y sus radicales C_{2n+1}N, donde la abundancia generalmente disminuye al aumentar *n* y por tanto el tamaño de la molécula. A un menor nivel de abundancia están presentes hidrocarburos y moléculas con N parcialmente saturadas (i.e. con una relación H/C moderada) como CH₃C₂H, CH₃CN, CH₂CN, y C₂H₃CN. En lo que respecta a las moléculas con elementos del tercer período de la tabla de Mendeleiev (S, Si, y P) cabe destacar que las abundancias de las moléculas mayoritarias dentro de cada grupo químico son menores que las abundancias cósmicas de los

respectivos elementos químicos, lo que puede interpretarse como evidencia de una importante condensación en los granos de polvo. Por ejemplo, la cantidad de S atrapada en forma de moléculas en fase gas, principalmente SiS y CS, es tan sólo un $\sim 5\%$ de la abundancia elemental de azufre, porcentaje similar al encontrado en el caso del silicio y del fósforo. Para las moléculas con metales que figuran en la última columna de la *Tabla 8.1* este efecto es aun más acusado. Debido a su fuerte carácter refractario, estos elementos se prodigan poco en la fase gas del medio interestelar y circunestelar y únicamente se observan en forma de moléculas en fase gas en regiones calientes como la envoltura de IRC +10216.

Las moléculas presentadas en la *Tabla 8.1* pueden organizarse, además de por grupos químicos, en base a la región de la envoltura en que se forman. Así, por una parte tenemos aquellas moléculas formadas en equilibrio químico en las regiones más internas de la envoltura y que posteriormente se incorporan a la envoltura en expansión (en rojo en la *Tabla 8.1*). Las abundancias derivadas para estas especies están razonablemente de acuerdo con las calculadas mediante modelos de equilibrio químico, excepto para algunas formadas por elementos refractarios en que la abundancia derivada es menor que la calculada lo que puede interpretarse en términos de condensación en forma de granos de polvo. Por otra parte, la envoltura de IRC +10216 contiene una serie de moléculas muy saturadas, principalmente hidruros, con abundancias ciertamente elevadas (en verde en la *Tabla 8.1*). La formación de estas especies no parece tener lugar en equilibrio químico en las regiones más internas (los modelos de equilibrio químico predicen abundancias muy por debajo de las observadas) ni en la envoltura externa mediante reacciones químicas en fase gas (los modelos de cinética química predicen igualmente abundancias muy bajas), por lo que su origen más probable es la síntesis mediante reacciones de hidrogenación sobre la superficie de los granos de polvo y posterior liberación a la fase gas mediante algún mecanismo de desorción operativo en regiones intermedias de la envoltura circunestelar. En cualquier caso, la búsqueda de una explicación para la formación de estos hidruros en envolturas circunestelares de estrellas AGB es una de las tareas no resueltas de forma satisfactoria por la comunidad científica que se ocupa de la química interestelar y circunestelar. Aunque las moléculas más abundantes se forman en las regiones internas o intermedias de la envoltura, bien en equilibrio químico o mediante reacciones de superficie sobre los granos de polvo, la mayor parte de moléculas observadas en IRC +10216 se sintetizan in situ en las regiones externas de la envoltura (en azul en la *Tabla 8.1*) a partir del material inyectado desde las regiones más internas. Ésta es una química muy alejada del equilibrio y controlada por la cinética, como demuestra la presencia de varios isómeros metaestables, e.g. HNC, HCCNC, HNCCC, H₂C₄, H₂C₆, que en condiciones de equilibrio químico tendrían una abundancia despreciable. La explicación de la formación de estas moléculas debe venir por tanto de modelos de cinética química los cuales deben incluir un gran número de reacciones químicas con las constantes cinéticas correctamente evaluadas, lo cual está sujeto a importantes incertidumbres tanto en lo que respecta a incompletitud como a una incorrecta evaluación de las constantes cinéticas de las reacciones incluidas. Un aspecto interesante de la química que tiene lugar en las regiones externas de la envoltura de IRC +10216 es la presencia, con abundancias moderadamente elevadas, de varios aniones moleculares, los cuales portan una fracción importante de la carga negativa, en algunas regiones incluso superior a la de los electrones libres, y cuya presencia tiene implicaciones de cara a la química, e.g. afecta a la distribución espacial de las respectivas especies neutras.

La química orgánica de la envoltura de la estrella AGB IRC +10216 guarda una cierta similitud con la de nubes oscuras como TMC-1, a pesar de que estos objetos se encuentran en estados evolutivos radicalmente distintos. Para llevar a cabo esta comparación hemos construido

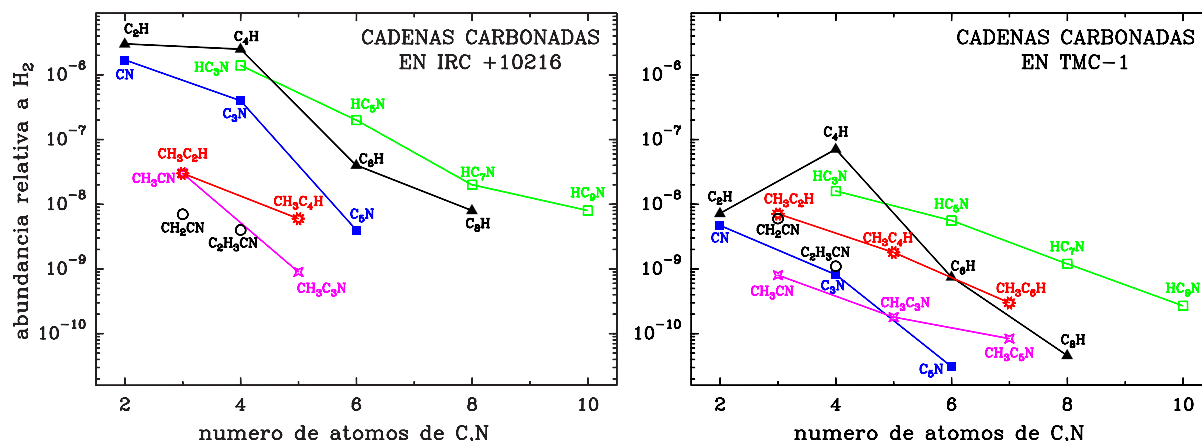


FIGURA 8.1: Abundancias relativas a H_2 de cadenas carbonadas en la envoltura circunestelar rica en carbono IRC +10216 y en la nube oscura TMC-1. Las abundancias se han tomado de la Tabla 8.1 para IRC +10216, mientras que en el caso de TMC-1 se han calculado a partir de las columnas de densidad derivadas en la literatura, C_2H (Pratap et al. 1997), C_4H y CN (Agúndez et al. 2008d), C_6H y C_8H (Brünken et al. 2007a), C_3N y C_5N (Guélin et al. 1998), HC_3N (Takano et al. 1998), HC_5N , HC_7N , y HC_9N (Kalenskii et al. 2004), CH_3C_2H (Markwick et al. 2005), CH_3C_4H y CH_3C_6H (Remijan et al. 2006), CH_3CN , CH_2CN , y C_2H_3CN (Ohishi & Kaifu 1998), CH_3C_3N y CH_3C_5N (Snyder et al. 2006), y de la columna de densidad de H_2 , $N(H_2) = 10^{22} \text{ cm}^{-2}$ (Cernicharo & Guélin 1987b). El diagrama ha sido actualizado a partir de la Fig. 5 de Agúndez et al. (2008c).

la Fig. 8.1 en que se muestran las abundancias relativas a H_2 de las cadenas carbonadas presentes en estas dos fuentes astronómicas en función del número de átomos pesados, i.e. C y N.

La química tiene lugar de forma diferente en estas dos fuentes astronómicas. En la envoltura de IRC +10216 la radiación ultravioleta interestelar inicia la síntesis química a partir de la fotodisociación de las moléculas estables formadas en las regiones internas de la envoltura. Por contra, en TMC-1 el gas está protegido de la radiación ultravioleta interestelar de modo que la síntesis de moléculas se inicia como consecuencia de la ionización por rayos cósmicos, los cuales son capaces de penetrar hasta el interior de la nube. Esto introduce una marcada diferencia entre las escalas de tiempo de los procesos químicos que operan en cada fuente. En IRC +10216 el gas viaja a través de la envoltura durante unos pocos miles de años por lo que los procesos químicos tienen lugar en escalas de tiempo inferiores, mientras que en TMC-1 la síntesis molecular tiene lugar en escalas de millones de años, lo que da tiempo para que las moléculas puedan comenzar a depositarse sobre los granos de polvo y desaparecer de la fase gas. Como consecuencia de esto las moléculas están presentes a un menor nivel de abundancia en TMC-1 con respecto a IRC +10216. Como ejemplo, vemos en la Fig. 8.1 que las cadenas carbonadas más abundantes en ambas fuentes, aquellas con un fuerte carácter insaturado como cianopoliinos y radicales poliacetilénicos, tienen abundancias casi dos órdenes de magnitud mayores en IRC +10216 que en TMC-1.

Otra diferencia importante entre ambas fuentes podría deberse a la relación $[C]/[O]$. En IRC +10216 los procesos de dragado intrínsecos a la fase AGB han resultado en una relación de abundancias $[C]/[O]$ mayor que 1, lo que domina la química en la envoltura externa: la mayor parte del oxígeno permanece atrapada en forma de CO a lo largo de la mayor parte de la envoltura en expansión mientras el carbono en exceso puede dar lugar a una rica orgánica basada en el carbono. En TMC-1 no está claro si la relación $[C]/[O]$ en la fase gas es mayor o menor que 1. El elevado número de moléculas carbonadas observadas apunta hacia una relación $[C]/[O] > 1$, lo cual es inusual para una nube oscura aunque pudiera deberse a una condensación selectiva del oxígeno lo que podría resultar en una mayor abundancia neta del carbono con respecto al oxígeno en la fase gas. Si por contra, la relación $[C]/[O]$ en la fase gas de TMC-1 es menor

que 1, entonces la química basada en el carbono estaría limitada por la presencia de oxígeno atómico, el cual tiende a destruir la complejidad química, algo que no ocurre en la envoltura de IRC +10216. Esto podría explicar el hecho de que las abundancias sean sistemáticamente más bajas en TMC-1 que en IRC +10216.

Si atendemos a las especies orgánicas parcialmente saturadas, como los metilpoliinos ($\text{CH}_3\text{C}_{2n}\text{H}$), metilcianopoliinos ($\text{CH}_3\text{C}_{2n+1}\text{N}$), CH_2CN , o $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$, vemos que en IRC +10216 éstas están presentes a un menor nivel de abundancia que las especies fuertemente insaturadas, mientras que en TMC-1 las especies parcialmente saturadas y fuertemente insaturadas están presentes a niveles de abundancia comparables. Como ejemplo compárese la relación entre las abundancias de CH_2CN y HC_3N en ambas fuentes. Esto es, la química parece favorecer la presencia de especies orgánicas con un mayor grado de saturación en nubes oscuras como TMC-1 que en envolturas circunestelares ricas en carbono como IRC +10216. La reciente detección de propileno (CH_3CHCH_2) en TMC-1 (Marcelino et al. 2007) está a favor de este razonamiento.

En IRC +10216 el campo ultravioleta que inicia la química en la envoltura externa es más disociante que ionizante, de modo que la química está dominada por reacciones neutro-neutro en lugar de reacciones ion-neutro. En TMC-1 la química se inicia a través de la ionización por rayos cósmicos de modo que las reacciones ion-neutro juegan un papel muy importante en la síntesis molecular. Hacemos notar que tradicionalmente los modelos químicos han explicado la formación de moléculas en nubes interestelares mediante reacciones ion-neutro. Sin embargo, la situación ha cambiado desde que se descubrió que algunas reacciones neutro-neutro ocurren de forma muy rápida a bajas temperaturas, y actualmente se piensa que este último tipo de reacciones domina la formación de moléculas con un fuerte carácter insaturado como cianopoliinos. Esto es, en términos generales podemos decir que *”actualmente los modelos químicos forman moléculas orgánicas fuertemente insaturadas mediante reacciones neutro-neutro mientras que las moléculas parcialmente saturadas se forman preferentemente a través de reacciones ion-neutro”*. Si de alguna manera esto es cierto, entonces el hecho de que las reacciones ion-neutro estén más favorecidas en nubes oscuras que en envolturas circunestelares podría ser la causa de que las especies parcialmente saturadas estén de alguna forma más favorecidas en TMC-1 que en IRC +10216.

Como ejercicio resulta interesante comparar la composición química de la envoltura de IRC +10216 con la de otras envolturas circunestelares de estrellas evolucionadas ricas en carbono. Con este fin hemos construido la Fig. 8.2 en que mostramos el inventario de moléculas observadas en las envolturas circunestelares de IRC +10216 y de otras dos estrellas AGB ricas en carbono como son CIT 6 y CRL 3068. En esta figura se muestra además la composición química circunestelar de estrellas ricas en carbono en estados evolutivos posteriores a la fase AGB, como son las nebulosas proto-planetarias CRL 2688 y CRL 618, esta última en una fase más evolucionada, y la nebulosa planetaria NGC 7027. Esto es, desde un punto de vista evolutivo la siguiente secuencia (IRC +10216, CIT 6, CRL 3068) \rightarrow CRL 2688 \rightarrow CRL 618 \rightarrow NGC 7027 da cuenta de distintos objetos representativos de estrellas evolucionadas ricas en carbono en distintas fases evolutivas.

En primer lugar atenderemos a los objetos que se encuentran en un estado evolutivo similar, i.e. IRC +10216, CIT 6, y CRL 3068. De acuerdo a la Fig. 8.2 una de las primeras cosas que llaman la atención es el elevado número de moléculas observadas en IRC +10216, hasta 76, comparado con las apenas 15 especies observadas en CIT 6 y CRL 2688. Por una parte, las observaciones astronómicas de moléculas han estado fuertemente sesgadas hacia fuentes como IRC +10216 lo que en parte justifica el elevado número de especies detectadas en comparación

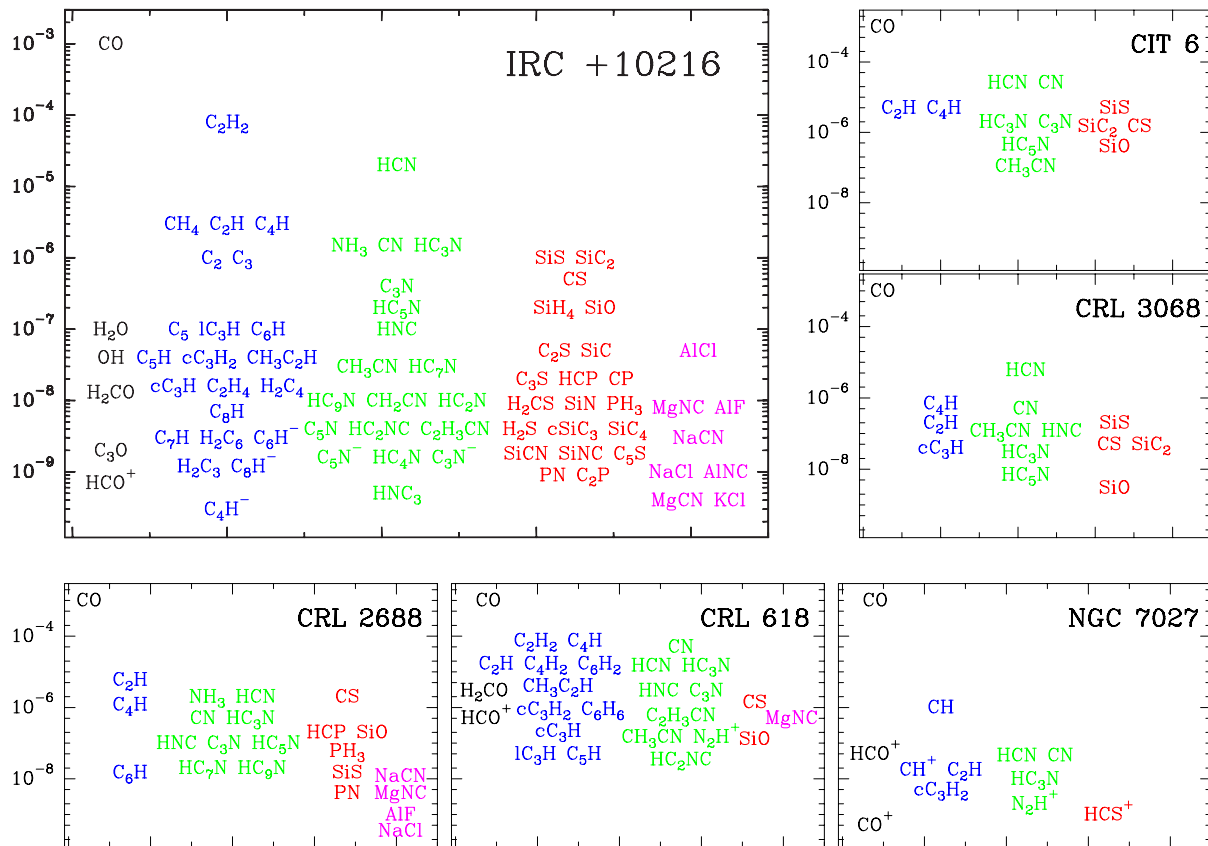


FIGURA 8.2: Abundancias moleculares en la envoltura de IRC +10216 y de otras estrellas evolucionadas ricas en carbono. Excepto en el caso de IRC +10216, el inventario de moléculas puede no ser completo debido a una búsqueda bibliográfica incompleta o a que para algunas moléculas observadas no ha sido posible derivar la abundancia. Para algunas moléculas la posición en el eje vertical, i.e. la abundancia, se ha variado ligeramente para una mejor visualización.

Referencias.- IRC +10216: Tabla 8.1; CIT 6: Fukasaku et al. (1994) y Zhang et al. (2009a); CRL 3068: Fukasaku et al. (1994) y Zhang et al. (2009b); CRL 2688: Truong-Bach et al. (1988), Truong-Bach et al. (1993), Fukasaku et al. (1994), Bachiller et al. (1997), Highberger et al. (2003), y Gupta et al. (2009); CRL 618: Cernicharo et al. (2001) y Pardo et al. (2007), y NGC 7027: Hasegawa & Kwok (2001) y Zhang et al. (2008).

con el número de moléculas observadas en otras fuentes similares. No obstante, la principal causa de tan notable diferencia es que IRC +10216 es una fuente excepcional por su cercanía a la Tierra (~ 120 pc) y a que posee una tasa de pérdida de masa moderadamente elevada. El resto de objetos similares como CIT 6 y CRL 3068 se encuentran a distancias mucho más grandes, ~ 400 y ~ 1200 pc respectivamente, lo que hace que únicamente sea posible observar las especies más abundantes. En líneas generales las abundancias de las moléculas observadas en CIT 6 y CRL 3068 son similares a las derivadas en la envoltura de IRC +10216, sin que se aprecien grandes diferencias. Un análisis más riguroso sí que permitiría encontrar algunas diferencias significativas entre las abundancias de algunas moléculas en cada una de estas fuentes, aunque en ningún caso se trata de diferencias drásticas (ver e.g. Zhang et al. 2009a,b). Podemos concluir por tanto que la composición química del material circunestelar en torno a las estrellas AGB CIT 6 y CRL 3068 es muy similar a la de la envoltura de IRC +10216, de lo que podríamos deducir que IRC +10216 es, al menos en cuanto a la composición química circunestelar, representativo de objetos similares, i.e. de estrellas AGB ricas en carbono. No obstante, esta conclusión carece de un fuerte soporte estadístico ya que únicamente hemos comparado con un par de objetos similares. La idea general que se deduce de esta comparativa es que al nivel de las moléculas más abundantes, las envolturas de IRC +10216, CIT 6, y CRL 3068 muestran una composición

química similar, y que el estudio de la química a un menor nivel de abundancia (en donde es posible estudiar algunos de los aspectos más interesantes de la química circunestelar, e.g. aniones moleculares) únicamente es posible en la primera de estas tres fuentes astronómicas.

Podemos también comparar la composición química de la envoltura de IRC +10216 con la de objetos similares (estrellas evolucionadas ricas en carbono) en estados evolutivos más avanzados. En este caso, atendiendo a la Fig. 8.2 vemos que al avanzar en la secuencia IRC +10216 \rightarrow CRL 2688 \rightarrow CRL 618 \rightarrow NGC 7027 la composición química va sufriendo importantes cambios como respuesta a los cambios estructurales del gas circunestelar, y en definitiva a los cambios de la estrella central que evoluciona desde gigante roja a enana blanca. La nebulosa proto-planetaria CRL 2688, aún estando en una fase más evolucionada que IRC +10216, aún guarda numerosas similitudes en su composición química con la de este último objeto, i.e. elevadas abundancias de moléculas orgánicas con un fuerte carácter insaturado como C_2H , C_4H , HCN, CN, o HC_3N . CRL 2688 está situado unas 10 veces más lejos de la Tierra que IRC +10216, aunque también posee una tasa de pérdida de masa unas 10 veces mayor (Bujarrabal et al. 1994), lo que hace que aun sea posible acceder a una parte de la química de las bajas abundancias y detectar especies minoritarias como HCP, PH_3 , así como diversas moléculas con metales. La nebulosa proto-planetaria CRL 618 está en un estado evolutivo claramente más avanzado que el de CRL 2688 de modo que comienzan a apreciarse diferencias notables en la composición química, como son la relativamente elevada abundancia de los cationes HCO^+ y N_2H^+ y de moléculas con oxígeno como H_2CO y H_2O . También llama la atención que diversas relaciones de abundancia como HNC/HCN o HC_3N/HCN se incrementen notablemente y que aparezcan hidrocarburos de tipo aromático como el benceno (C_6H_6). La mayor parte de estas alteraciones se deben al fuerte incremento del campo ultravioleta que emana de la estrella enana blanca central, lo que da lugar a un fuerte procesamiento químico del material circunestelar. Finalmente, la nebulosa planetaria NGC 7027 muestra varias características en su composición química que la distinguen claramente de sus predecesores: la presencia de cationes es muy importante, a parecen moléculas nuevas como CO^+ , CH^+ , o HCS^+ , y en general la complejidad química, en el sentido de moléculas con un elevado número de átomos, disminuye. Estos cambios se deben en gran parte a que la estrella central es ahora muy caliente y emite de forma muy intensa radiación ultravioleta. En definitiva, la evolución estelar va dejando su huella en la composición química del gas circunestelar, por lo que ésta puede utilizarse como diagnóstico del estado evolutivo (ver e.g. Bachiller et al. 1997; Herpin et al. 2002).

8.2 Conclusiones

A lo largo de esta tesis hemos realizado un estudio de la química en la envoltura circunestelar de la estrella AGB rica en carbono IRC +10216. Este objeto ha sido estudiado de forma extensiva desde que fue descubierto como la fuente más brillante del cielo a $\lambda 5 \mu m$ fuera del Sistema Solar, tanto desde un punto de vista teórico como a través de observaciones en los rangos infrarrojo y de ondas de radio, lo que ha permitido alcanzar una visión bastante completa de los procesos físicos y químicos que tienen lugar en esta envoltura circunestelar. Aun a día de hoy continua siendo una de las fuentes del cielo más estudiadas lo que parece responder a una especie de obsesión. ¿Por qué continuar estudiando una fuente astronómica tan bien caracterizada y no dedicar los esfuerzos a comprender mejor lo que ocurre en otro tipo de regiones menos estudiadas?. Existen al menos dos razones para continuar con el estudio de esta fuente. En primer lugar IRC +10216 es el prototipo de estrella AGB rica en carbono por lo

que su estudio hace posible llegar a conocer fenómenos que, aunque quizá sólo sean observados de forma directa en esta fuente, pueden hacerse extensivos al resto de objetos de su clase. En segundo lugar, el estudio de objetos tan peculiares como IRC +10216 mantiene siempre abierta la posibilidad de dar con nuevos e inesperados descubrimientos, los cuales pueden tener importantes implicaciones. Esto que en realidad sería extensible al estudio de cualquier fuente astronómica cobra una especial relevancia en el caso de IRC +10216, la cual ha resultado ser notablemente prolífica en cuanto a hallazgos sorprendentes. Las conclusiones aquí descritas están en hilo con estas dos motivaciones.

§ El barrido espectral de IRC +10216 llevado a cabo con el telescopio IRAM 30-m en la banda de λ 3 mm, con un total de 1339 líneas en emisión observadas de las cuales 886 corresponden a transiciones de rotación de 60 especies químicas distintas, confirma que IRC +10216 es una de las fuentes astronómicas con una mayor riqueza molecular. Para estas 60 moléculas, algunas de ellas en distintos estados de vibración y/o en forma de distintas especies isotópicas, hemos derivado la temperatura de rotación y la columna de densidad promedio proyectada en la línea de visión mediante diagramas de temperaturas de rotación. Las moléculas pueden dividirse en dos grupos en base a su distribución compacta o extensa en la envoltura de IRC +10216, i.e. formadas en las regiones internas o externas de la envoltura. Para las primeras los parámetros derivados a partir de diagramas de temperatura de rotación tienen poco valor debido al fuerte gradiente radial de las condiciones físicas en las regiones internas. Por ello, para la mayor parte de moléculas formadas en la envoltura interna (en concreto para CS, SiO, SiS, NaCl, KCl, AlCl, y AlF) hemos llevado a cabo modelos de transporte de radiación con objeto de derivar las abundancias e investigar las condiciones de excitación. En el caso de las moléculas formadas en la envoltura externa hemos igualmente realizado modelos de transporte de radiación, aunque tan solo para unas pocas especies, en concreto HC₃N, C₃N, y C₄H. Los modelos de transporte de radiación indican que la excitación de los niveles de rotación de muchas de las moléculas se debe en gran medida a un mecanismo de bombeo a estados de vibración excitados por absorción de fotones infrarrojos, en cuyo caso es necesario incluir este efecto en los modelos de transporte de radiación para derivar de forma precisa la abundancia molecular.

De cara a interpretar las abundancias derivadas se ha construido un modelo químico en fase gas basado en el equilibrio químico para las regiones más internas y cercanas a la estrella AGB y de cinética química para las regiones externas de la envoltura. En líneas generales el modelo químico explica satisfactoriamente las abundancias observadas y por tanto nos informa sobre cuáles son los procesos que gobiernan la síntesis molecular en la envoltura de IRC +10216. Para algunas especies, no obstante, existen diferencias sustanciales entre la abundancia predicha por el modelo y la derivada a partir de las observaciones, lo que apunta a deficiencias en el modelo químico y a la existencia de procesos químicos que no se comprenden correctamente. Por ejemplo, el modelo predice abundancias demasiado elevadas para los radicales poliacetilénicos C_nH de gran tamaño, lo que posiblemente se debe a que las tasas de fotodisociación de estas especies están infraestimadas. Para otras especies como HCCNC, SiNC, o C₃O el modelo predice abundancias muy por debajo de las observadas lo que indica que deben existir reacciones de formación de estas especies no incluidas en el modelo. Entre las moléculas discordantes destacan varios hidruros observados con abundancias elevadas y cuya formación en condiciones gobernadas por el equilibrio en la envoltura interna o por la cinética en la envoltura externa es particularmente ineficiente. Estas especies se forman probablemente mediante reacciones de superficie sobre los granos de polvo, aunque en el caso de H₂O su presencia podría tener otro tipo de connotaciones.

El análisis del barrido espectral a λ 3 mm ha permitido construir una visión general de la química en la envoltura circunestelar de IRC +10216, la cual queda plasmada en la Tabla 8.1, que ofrece el inventario de moléculas presentes en esta fuente astronómica más actualizado hasta la fecha. El trabajo desarrollado en esta tesis ha contribuido a aumentar el número de moléculas presentes en esta tabla con 9 nuevas especies, lo que permite abordar la discusión de diferentes aspectos de la química circunestelar con una mayor base observacional. Estos aspectos son la química de moléculas orgánicas parcialmente saturadas, la química del fósforo, y la de los aniones moleculares, sobre los cuales resumimos a continuación las principales conclusiones alcanzadas.

§ La detección de $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$, CH_2CN , y $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ con abundancias relativas a H_2 de $\sim 10^{-8}$ implica que además de la química de las cadenas carbonadas fuertemente insaturadas, la cual domina en la envoltura de IRC +10216, existe una química que probablemente ocurre en fase gas y da lugar a moléculas orgánicas parcialmente saturadas, lo que guarda una cierta similitud con la química propia de nubes oscuras como TMC-1.

§ La detección de HCP en IRC +10216 confirma las predicciones de los modelos de equilibrio químico que indican que esta molécula debería atrapar la mayor parte del fósforo en envolturas circunestelares ricas en carbono. La detección de fosfina (PH_3) en esta misma fuente es algo más sorprendente ya que los modelos químicos de equilibrio o cinética química predicen abundancias muy bajas. No obstante el hecho de que los hidruros de los otros elementos más abundantes hayan sido observados en esta misma fuente, a pesar de que los modelos químicos predicen igualmente abundancias muy bajas, hace que la presencia de PH_3 sea algo menos inesperada. Estas dos moléculas (HCP y PH_3), cuya primera detección en IRC +10216 y en el espacio ha sido presentada en esta tesis, atrapan en torno al 7 % del fósforo en las regiones intermedias de la envoltura, lo que sugiere que el resto de P probablemente condensa y pasa a formar parte de los granos de polvo.

§ La envoltura de IRC +10216 cuenta con el interés añadido de ser la fuente astronómica que posee una mayor variedad de aniones moleculares descubiertos hasta la fecha: C_3N^- , C_5N^- , C_4H^- , C_6H^- , y C_8H^- . En esta tesis hemos presentado la primera detección en IRC +10216 y en el espacio de las tres primeras especies. Estos aniones poseen abundancias moderadas con respecto a H_2 ($\sim 10^{-9}$), aunque en ciertas regiones de la envoltura son los principales portadores de la carga negativa.

8.3 Perspectivas

El trabajo desarrollado a lo largo de esta tesis deja abiertas varias perspectivas de cara al futuro, tanto en lo que respecta a la finalización del análisis del barrido espectral a λ 3 mm de IRC +10216 realizado con el telescopio IRAM 30-m como en lo relativo a nuevas vías de investigación que quedan abiertas y que merece la pena explorar.

En primer lugar, pretendemos hacer extensivo el análisis exhaustivo presentado en esta tesis para algunas moléculas a la mayor parte de especies observadas en la envoltura de IRC +10216. Este trabajo, que actualmente está en progreso, básicamente consiste en la construcción

de modelos de transporte de radiación que sean capaces de reproducir las líneas observadas con el telescopio IRAM 30-m. De esta manera podremos estudiar en detalle las condiciones de excitación de las distintas moléculas circunestelares y derivar sus abundancias, lo que permitirá construir una versión actualizada de la *Tabla 8.1* con valores más precisos para las abundancias de algunas de las moléculas cuyo análisis se ha llevado a cabo únicamente en base a diagramas de temperatura de rotación. Además, una vez completado, este estudio permitirá predecir el espectro de IRC +10216 en regiones aun no exploradas. La extensión de este tipo de análisis a distintas especies isotópicas permitirá a su vez obtener valores más precisos de las relaciones de abundancia entre distintos isótopos de un mismo elemento químico, lo que sirve para restringir el grado de procesamiento que el material circunestelar vertido al medio interestelar ha sufrido en el interior de la estrella AGB.

El estudio de la composición química de la envoltura molecular de IRC +10216 está aun abierto a la exploración de otros rangos espectrales. Las observaciones de esta fuente llevadas a cabo con el telescopio IRAM 30-m en la banda de λ 3 mm poseen una sensibilidad que difícilmente podrá ser superada en un futuro próximo, al menos en algunas regiones del espectro en que se han alcanzado niveles de ruido por debajo de 1 mK en la escala de T_A^* . Ciertamente no ocurre lo mismo en otras regiones del espectro electromagnético en que IRC +10216 muestra una intensa y variada emisión molecular, y cuya exploración muy probablemente dará seguramente lugar al descubrimiento de nuevas moléculas o en cualquier caso permitirá caracterizar de forma muy completa la emisión molecular. Por ejemplo, la observación de líneas moleculares de alta excitación en el rango submilimétrico e infrarrojo lejano permitirá acceder a las regiones más internas de la envoltura, particularmente mal estudiada en envolturas circunestelares y en la cual tienen lugar la mayor parte de procesos relacionados con la formación del polvo y la posible síntesis de hidruros en su superficie. En este sentido la observación de IRC +10216 con el telescopio *Herschel Space Observatory* promete dar lugar a nuevos y quizá sorprendentes descubrimientos, algunos de los cuales quizá nunca puedan ser llevados a cabo en otros objetos similares.

En lo que respecta a la química del fósforo, el hecho de que en la envoltura de IRC +10216 buena parte de este elemento esté probablemente condensado en forma de granos de polvo tiene implicaciones de cara a la escasez de moléculas con fósforo observadas en otro tipo de regiones interestelares, en donde probablemente este elemento se encuentra condensado en mayor medida. En este sentido, una búsqueda de compuestos con P en regiones interestelares con grados de condensación intermedios podría aportar luz sobre cómo se comporta este elemento con respecto a otros elementos refractarios en lo que se refiere a la formación de compuestos sólidos.

El estudio de los aniones moleculares en diferentes fuentes astronómicas también promete ser una vía de investigación muy fructífera. La observación de estas especies en diferentes regiones interestelares y circunestelares, a pesar de resultar difícil debido a que están presentes con abundancias relativamente bajas y por tanto dan lugar a líneas no muy intensas, permitirá comprender mejor distintos aspectos de la química interestelar además de permitir trazar distintas propiedades de las nubes como por ejemplo el grado de ionización.

Publicaciones

PUBLICACIONES EN REVISTAS INTERNACIONALES CON SISTEMA DE ARBITRAJE

1. “*High-J $v=0$ SiS maser emission in IRC +10216: A new case of infrared overlaps*”;
J. P. Fonfría-Expósito, **M. Agúndez**, B. Tercero, J. R. Pardo, & J. Cernicharo;
Astrophys. J. Lett., 646, L127 (2006).
2. “*Detection of C_3O in IRC +10216: Oxygen-Carbon chain chemistry in the outer envelope*”;
E. D. Tenenbaum, A. J. Apponi, L. Ziurys, **M. Agúndez**, J. Cernicharo, J. R. Pardo, &
M. Guélin;
Astrophys. J. Lett., 649, L17 (2006).
3. “*Oxygen chemistry in the circumstellar envelope of the carbon-rich star IRC +10216*”;
M. Agúndez & J. Cernicharo;
Astrophys. J., 650, 374 (2006).
4. “*The UMIST database for Astrochemistry 2006*”;
J. Woodall, **M. Agúndez**, A. J. Markwick-Kemper, & T. J. Millar;
Astron. Astrophys., 466, 1197 (2007).
5. “*Astronomical detection of C_4H^- : the second interstellar anion*”;
J. Cernicharo, M. Guélin, **M. Agúndez**, K. Kawaguchi, M. C. McCarthy, & P. Thaddeus;
Astron. Astrophys., 467, L37 (2007).
6. “*Discovery of phosphoethyne (HCP) in space: phosphorus chemistry in circumstellar envelopes*”;
M. Agúndez, J. Cernicharo, & M. Guélin;
Astrophys. J. Lett., 662, L91 (2007).
7. “*Discovery of interstellar propylene (CH_2CHCH_3): missing links in interstellar gas-phase chemistry*”;
N. Marcelino, J. Cernicharo, **M. Agúndez**, E. Roueff, M. Gerin, J. Martín-Pintado, R.
Mauersberger, & C. Thum;
Astrophys. J. Lett., 665, L127 (2007).
8. “*Understanding the chemical complexity in circumstellar envelopes of C-rich AGB stars: the case of IRC +10216*”;
M. Agúndez, J. Cernicharo, J. R. Pardo, J. P. Fonfría-Expósito, M. Guélin, E. D.
Tenenbaum, L. M. Ziurys, & A. J. Apponi;
Astrophys. Space Science, 313, 229 (2008).
9. “*Search for anions in molecular sources: C_4H^- detection in L1527*”;
M. Agúndez, J. Cernicharo, M. Guélin, M. Gerin, M. C. McCarthy, & P. Thaddeus;
Astron. Astrophys., 478, L19 (2008).
10. “*Detection of circumstellar CH_2CHCN , CH_2CN , CH_3CCH and H_2CS* ”;
M. Agúndez, J. P. Fonfría, J. Cernicharo, J. R. Pardo, & M. Guélin;
Astron. Astrophys., 479, 493 (2008).

11. “Laboratory and astronomical detection of the negative molecular ion C_3N^- ”;
P. Thaddeus, C. A. Gottlieb, H. Gupta, S. Brunken, M. C. McCarthy, **M. Agúndez**, M. Guélin, & J. Cernicharo;
Astrophys. J., 677, 1132 (2008).
12. “Formation of simple organic molecules in inner *T Tauri* disks”;
M. Agúndez, J. Cernicharo, & J. R. Goicoechea;
Astron. Astrophys., 483, 831 (2008).
13. “Tentative detection of phosphine in *IRC +10216*”;
M. Agúndez, J. Cernicharo, J. R. Pardo, M. Guélin, & T. G. Phillips;
Astron. Astrophys., 485, L33 (2008).
14. “Detection of C_5N^- and vibrationally excited C_6H in *IRC +10216*”;
J. Cernicharo, M. Guélin, **M. Agúndez**, M. C. McCarthy, & P. Thaddeus;
Astrophys. J. Lett., 688, L83 (2008).

Bibliografía

- Adams, W. S. 1941, 'Some results with the Coudé spectrograph of the Mount Wilson Observatory', *Astrophys. J.*, **93**, 11.
- Adams, N. G. & Smith, D. 1987, 'On the synthesis of $c\text{-C}_3\text{H}_2$ in interstellar clouds', *Astrophys. J.*, **317**, L25.
- Adams, N. G., Poterya, V., & Bacabcock, L. M. 2006, 'Electron molecular ion recombination: product excitation and fragmentation', *Mass Spectrom. Rev.*, **25**, 798.
- Agúndez, M. & Cernicharo, J. 2006, 'Oxygen chemistry in the circumstellar envelope of the carbon-rich star IRC +10216', *Astrophys. J.*, **650**, 374.
- Agúndez, M., Cernicharo, J., & Guélin, M. 2007, 'Discovery of phosphacetyne (HCP) in space: phosphorus chemistry in circumstellar envelopes', *Astrophys. J. Lett.*, **662**, L91.
- Agúndez, M., Cernicharo, J., & Goicoechea, J. R. 2008a, 'Formation of simple organic molecules in inner T Tauri disks', *Astron. Astrophys.*, **483**, 831.
- Agúndez, M., Cernicharo, J., Pardo, J. R., Guélin, M., & Phillips, T. G. 2008b, 'Tentative detection of phosphine in IRC +10216', *Astron. Astrophys.*, **485**, L33.
- Agúndez, M., Fonfría, J. P., Cernicharo, J., Pardo, J. R., & Guélin, M. 2008c, 'Detection of circumstellar CH_2CHCN , CH_2CN , CH_3CCH , and H_2CS ', *Astron. Astrophys.*, **479**, 493.
- Agúndez, M., Cernicharo, J., Guélin, M., Gerin, M., McCarthy, M. C., & Thaddeus, P. 2008d, 'Search for anions in molecular sources: C_4H^- detection in L1527', *Astron. Astrophys.*, **478**, L19.
- Aikawa, Y., Umemayashi, T., Nakano, T., & Miyama, S. M. 1997, 'Evolution of molecular abundance in protoplanetary disks', *Astrophys. J. Lett.*, **486**, L51.
- Aikawa, Y. & Herbst, E. 1999, 'Molecular evolution in protoplanetary disks: two dimensional distributions and column densities of gaseous molecules', *Astron. Astrophys.*, **351**, 233.
- Aikawa, Y., van Zadelhoff, G. J., van Dishoeck, E. F., & Herbst, E. 2002, 'Warm molecular layers in protoplanetary disks', *Astron. Astrophys.*, **386**, 622.
- Alexander, M. H. 1982, 'Rotationally inelastic collisions between a diatomic molecule in a $^2\Pi$ electronic state and a structureless target', *J. Chem. Phys.*, **76**, 5974.
- Alexander, M. H., Smedley, J. E., & Corey, G. C. 1986, 'On the physical origin of propensity rules in collisions involving molecules in $^2\Sigma$ electronic states', *J. Chem. Phys.*, **84**, 3049.
- Allamandola, L. J., Tielens, A. G. G. M., & Barker, J. R. 1989, 'Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons: the infrared emission bands, the excitation/emission mechanism, and the astrophysical implications', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **71**, 733.
- Amano, T., Zelinger, Z., Hirao, T., Takano, J., & Toyoda, R. 2008, 'HNC and HCN in an extended negative glow discharge: implication to the branching ratio of the dissociative recombination of HCNH^+ ', *J. Mol. Spectr.*, **251**, 252.
- Amano, T. 2008, 'Extended negative glow and "hollow anode" discharges for submillimeter-wave observation of CN^- , C_2H^- , and C_4H^- ', *J. Chem. Phys.*, **129**, 244305.
- André, P., Ward-Thompson, D., & Barsony, M. 2000, 'From pre-stellar cores to protostars: the initial conditions of star formation', in *Protostars and Planets V*, ed. B. Reipurth, D. Jewitt, & K. Keil (Tucson: Univ. Arizona Press), 47.
- Anicich, V. G. & Huntress Jr., W. T. 1986, 'A survey of bimolecular ion-molecule reaction for use in modeling the chemistry of planetary atmospheres, cometary comae, and interstellar clouds', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **62**, 553.

- Anicich, V. G. 2003, '*An index of the literature for bimolecular gas phase cation-molecule reaction kinetics*', JPL Publication 03-19.
- Aoki, K. 2000, '*Candidates for U-lines at 1377 and 1394 MHz in IRC +10216: ab initio molecular orbital study*', *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 55.
- Arnold, L. 2008, '*Earthshine observations of vegetation and implication for life detection on other planets*', *Space Sci. Rev.*, **135**, 323.
- Asplund, M., Grevesse, N., & Sauval, A., J. 2005, '*The Solar chemical composition*', in ASP Conf. Ser. 336, *Cosmic Abundances as Records of Stellar Evolution and Nucleosynthesis*, 25.
- Avery, L. W., Amano, T., Bell, M. B., et al. 1992, '*A spectral line survey of IRC +10216 at millimeter and submillimeter wavelengths*', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **83**, 363.
- Baars, J. W. M., Hooghoudt, B. G., Mezger, P. G., & de Jonge, M. J. 1987, '*The IRAM 30-m millimeter radio telescope on Pico Veleta, Spain*', *Astron. Astrophys.*, **175**, 319.
- Bachiller, R. 1996, '*Bipolar molecular outflows from young star and protostars*', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **34**, 111.
- Bachiller, R., Forveille, T., Huggins, P. J., & Cox, P. 1997, '*The chemical evolution of planetary nebulae*', *Astron. Astrophys.*, **324**, 1123.
- Bagnulo, S., Doyle, J. G., & Griffin, I. P. 1995, '*A study of the size and composition of dust grains in the circumstellar envelope of IRC +10216*', *Astron. Astrophys.*, **301**, 501.
- Bakker, E. J., van Dishoeck, E. F., Waters, L. B. F. M., & Schoenmaker, T. 1997, '*Circumstellar C₂, CN, and CH⁺ in the optical spectra of post-AGB stars*', *Astron. Astrophys.*, **323**, 469.
- Bally, J. & Lada, C. J. 1983, '*The high-velocity molecular flows near young stellar objects*', *Astrophys. J.*, **265**, 824.
- Barckholtz, C., Snow, T. P., Bierbaum, V. M. 2001, '*Reactions of C_n⁻ and C_nH⁻ with atomic and molecular hydrogen*', *Astrophys. J.*, **547**, L171.
- Barnard, E. E. 1919, '*On the dark marking of the sky with a catalogue of 182 such objects*', *Astrophys. J.*, **49**, 1.
- Bates, D. R. 1950, '*Dissociative recombination*', *Phys. Rev.*, **78**, 492.
- Baulch, D. L., Cobos, C. J., Cox, R. A., et al. 1992, '*Evaluated kinetic data for combustion modeling*', *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21**, 411.
- Beals, C. S. & Blanchet, G. H. 1938, '*An absorption line at $\lambda 4430.6$ of possibly interstellar origin*', *MNRAS*, **98**, 398.
- Becklin, E. E., Frogel, J. A., Hyland, A. R., Kristian, J., & Neugebauer, G. 1969, '*The unusual infrared object IRC +10216*', *Astrophys. J. Lett.*, **158**, L133.
- Beckwith, S. V. W., Sargent, A. I., Chini, R. S., & Güsten, R. 1990, '*A survey for circumstellar disks around young stellar objects*', *Astron. J.*, **99**, 924.
- Bell, M. B., Feldman, P. A., Travers, M. J., McCarthy, M. C., Gottlieb, C. A., & Thaddeus, P. 1997, '*Detection of HC₁₁N in the cold dust cloud TMC-1*', *Astrophys. J. Lett.*, **483**, L61.
- Bergeat, J., Knapik, A., Rutily, B. 2001, '*The effective temperatures of carbon-rich stars*', *Astron. Astrophys.*, **369**, 178.
- Bergin, E. A., Langer, W. D., & Goldsmith, P. F. 1995, '*Gas-phase chemistry in dense interstellar clouds including grain surface molecular depletion and desorption*', *Astrophys. J.*, **441**, 222.
- Bergin, E. A., Melnick, G. J., & Neufeld, D. A. 1998, '*The postshock chemical lifetimes of outflow tracers and a possible new mechanism to produce water ice mantles*', *Astrophys. J.*, **499**, 777.

- Bergin, E. A. & Tafalla, M. 2007, 'Cold dark clouds: the initial conditions for star formation', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **45**, 339.
- Bergin, E. A., Aikawa, Y., Blake, G. A., & van Dishoeck, E. F. 2007, 'The chemical evolution of protoplanetary disks', in *Protostars and Planets V*, ed. B. Reipurth, D. Jewitt, & K. Keil (Tucson: Univ. Arizona Press), 751.
- Bernath, P. F., Hinkle, K. H., & Keady, J. J. 1989, 'Detection of C_5 in the circumstellar shell of IRC +10216', *Science*, **244**, 562.
- Bernes, C. 1979, 'A Monte Carlo approach to non-LTE radiative transfer problems', *Astron. Astrophys.*, **73**, 67.
- Bertaux, J.-L., Carr, M., Des Marais, D. J., & Gaidos, E. 2007, 'Conversations on the habitability of worlds: the importance of volatiles', *Space Sci. Rev.*, **129**, 123.
- Berteloite, C., Le Picard, S. D., Birza, P., Gazeau, M.-C., Canosa, A., Bénilan, Y., & Sims, I. R. 2008, 'Low temperature (39-298 K) kinetics study of the reactions of the C_4H radical with various hydrocarbons observed in Titan's atmosphere', *Icarus*, **194**, 746.
- Bertschinger, E. & Chevalier, R. A. 1985, 'A periodic shock wave model for Mira variable atmospheres', *Astrophys. J.*, **299**, 167.
- Betz, A. L., McLaren, R. A., & Spears, D. L. 1979, ' NH_3 in IRC +10216', *Astrophys. J. Lett.*, **229**, L97.
- Betz, A. L. 1981, 'Ethylene in IRC +10216', *Astrophys. J. Lett.*, **244**, L103.
- Betz, A. L. 1987, 'Infrared observations of circumstellar molecules', in *Astrochemistry*, Proc. IAU, **120**, 327.
- Bieging, J. H., Chapman, B., & Welch, W. J. 1984, 'The distribution of HCN in the circumstellar envelope of IRC +10216', *Astrophys. J.*, **285**, 656.
- Bieging, J. H. & Nguyen-Q-Rieu 1989, 'The distribution of silicon sulfide in the envelope of IRC +10216', *Astrophys. J. Lett.*, **343**, L25.
- Bieging, J. H. & Tafalla, M. 1993, 'The distribution of molecules in the circumstellar envelope of IRC +10216: HC_3N , C_3N , and SiS ', *Astron. J.*, **105**, 576.
- Bizzocchi, L., Thorwirth, S., Müller, H. S. P., Lewen, F., & Winnewisser, G. 2001, 'Submillimeter-wave spectroscopy of phosphalkynes: HCCCP, NCCP, HCP, and DCP', *J. Mol. Spectr.*, **205**, 110.
- Bizzocchi, L., Degli Esposti, C., Dore, L., & Puzzarini, C. 2005, 'Lamb-dip millimeter-wave spectroscopy of HCP: experimental and theoretical determination of ^{31}P nuclear spin-rotation coupling constant and magnetic shielding', *Chem. Phys. Lett.*, **408**, 13.
- Black, J. H. & Dalgarno, A. 1977, 'Models of interstellar clouds. I. The Zeta Ophiuchi cloud', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **34**, 405.
- Blackman, G. L., Brown, R. D., Godfrey, P. D., & Gunn, H. I. 1976, 'The microwave spectrum of HNC: identification of U90.7', *Nature*, **261**, 395.
- Blanco, V. M., McCarthy, M. F., & Blanco, B. M. 1980, 'Carbon and late M-type stars in the Magellanic Clouds', *Astrophys. J.*, **242**, 938.
- Blanksby, S. J., McAnoy, A. M., Dua, S., & Bowie, J. H. 2001, 'Cumulenenic and heterocumulenenic anions: potential interstellar species?', *MNRAS*, **328**, 89.
- Bockelée-Morvan, D., Gautier, D., Lis, D. C., et al. 1998, 'Deuterated water in comet C/1996 B2 (Hyakutake) and its implications for the origin of comets', *Icarus*, **133**, 147.
- Bockelée-Morvan, D., Lis, D. C., Win, J. E., et al. 2000, 'New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp)', *Astron. Astrophys.*, **353**, 1101.
- Bohlin, R. C., Savage, B. D., & Drake, J. F. 1978, 'A survey of interstellar HI from $L\alpha$ absorption measurements. II', *Astrophys. J.*, **224**, 132.

- Botschwina, P. 1996, 'The two lowest electronic states of C_5N : results of coupled cluster calculations', *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 627.
- Botschwina, P. 2000, 'Coupled cluster calculations for C_4H^- , an anion of interest to astrochemistry', in 55th Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio; TC06.
- Botschwina, P. & Oswald, R. 2008, 'Carbon chains of type $C_{2n+1}N^-$ ($n=2-6$): a theoretical study of potential interstellar anions', *J. Chem. Phys.*, **129**, 044305.
- Bottinelli, S., Ceccarelli, C., Lefloch, B., et al. 2004, 'Complex molecules in the hot core of the low-mass protostar NGC 1333 IRAS 4A', *Astrophys. J.*, **615**, 354.
- Bowen, G. H. 1988, 'Dynamical modeling of long-period variable star atmospheres', *Astrophys. J.*, **329**, 299.
- Boyle, R. J., Keady, J. J., Jennings, D. E., Hirsch, K. L., & Wiedemann, G. R. 1994, 'Observations of 13.5 micron rotation-vibration lines of SiS in IRC +10216', *Astrophys. J.*, **420**, 863.
- Bregman, J. D., Lester, D. F., & Rank, D. M. 1975, 'Observation of the ν_2 band of PH_3 in the atmosphere of Saturn', *Astrophys. J. Lett.*, **202**, L55.
- Bromm, V. & Larson, R. B. 2004, 'The first stars', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **42**, 79.
- Brown, L. R., Sams, R. L., Kleiner, I., Cottaz, C., & Sagui, L. 2002, 'Line intensities of the phosphine dyad at 10 μm ', *J. Mol. Spectr.*, **215**, 178.
- Brünken, S., Gupta, H., Gottlieb, C. A., McCarthy, M. C., & Thaddeus, P. 2007a, 'Detection of the carbon chain negative ion C_8H^- in TMC-1', *Astrophys. J. Lett.*, **664**, L43.
- Brünken, S., Gottlieb, C. A., Gupta, H., McCarthy, M. C., & Thaddeus, P. 2007b, 'Laboratory detection of the negative molecular ion CCH^- ', *Astron. Astrophys.*, **464**, L33.
- Buhl, D. & Snyder, L. E. 1970, 'Unidentified interstellar microwave line', *Nature*, **228**, 267.
- Buhl, D. 1971, 'Chemical constituents of interstellar clouds', *Nature*, **234**, 332.
- Buhl, D. & Ponnamperna, C. 1971, 'Interstellar molecules and the origin of life', *Space Life Sciences*, **3**, 157.
- Buhl, D. & Snyder, L. E. 1975, 'The problem of X-ogen', *Astrophys. J.*, **180**, 791.
- Bujarrabal, V. & Nguyen-Q-Rieu 1981, 'Collisional and radiative excitation of SiO masers', *Astron. Astrophys.*, **102**, 65.
- Bujarrabal, V., Fuente, A., & Omont, A. 1994, 'Molecular observations of O- and C-rich circumstellar envelopes', *Astron. Astrophys.*, **285**, 247.
- Burcat, A. & Ruscic, B. 2005, 'Third millenium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables', ANL-05/20 and TAE 960 Technion-IIT, Aerospace Engineering, and Argonne National Laboratory, Chemistry Division, September 2005.
- Burton, W. B., Gordon, M. A., Bania, T. M., & Lockman, F. J. 1975, 'The overall distribution of carbon monoxide in the plane of the Galaxy', *Astrophys. J.*, **202**, 30.
- Busso, M., Gallino, R., & Wasserburg, G. J. 1999, 'Nucleosynthesis in asymptotic giant branch stars: relevance for galactic enrichment and solar system formation', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **37**, 239.
- Butler, R. P., Wright, J. T., Marcy, G. W., et al. 2006, 'Catalog of nearby exoplanets', *Astrophys. J.*, **646**, 505.
- Campbell, M. F., Elias, J. H., Gezari, D. Y., et al. 1976, 'Far-infrared observations of IRC +10216', *Astrophys. J.*, **208**, 396.
- Canfield, D. E. 2005, 'The early history of atmospheric oxygen', *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **33**, 1.
- Canosa, A., Le Picard, S. D., Gougeon, S., Rebrion-Rowe, C., Travers, D., & Rowe, B. R. 2001, 'Rate coefficients for the reactions of $Si(^3P_J)$ with C_2H_2 and C_2H_4 : experimental results down to 15 K', *J. Chem. Phys.*, **115**, 6495.

- Caris, M., Lewen, F., & Winnewisser, G. 2002, 'Pure rotational spectroscopy of sodium chloride, NaCl, up to 930 GHz', *Z. Naturforschung*, **57 a**, 663.
- Caris, M., Lewen, F., Müller, H. S. P., & Winnewisser, G. 2004, 'Pure rotational spectroscopy of potassium chloride, KCl, up to 930 GHz and isotopically invariant analysis of KCl and NaCl', *J. Mol. Struct.*, **695**, 243.
- Carruters, G. R. 1970, 'Rocket observation of interstellar molecular hydrogen', *Astrophys. J. Lett.*, **161**, L81.
- Carty, D., Goddard, A., Köhler, S. P. K., Sims, I. R., & Smith, I. W. M. 2006, 'Kinetics of the radical-radical reaction, $O(^3P_J) + OH(X^2\Pi_A) \rightarrow O_2 + H$, at temperatures down to 39 K', *J. Phys. Chem. A*, **110**, 3101.
- Casselli, P., Walmsley, C. M., Terzieva, R., & Herbst, E. 1998, 'The ionization fraction in dense cloud cores', *Astrophys. J.*, **499**, 234.
- Castor, J. I. 1970, 'Spectral line formation in Wolf-Rayet envelopes', *MNRAS*, **149**, 111.
- Cazaux, S. & Tielens, A. G. G. M. 2002, 'Molecular hydrogen formation in the interstellar medium', *Astrophys. J. Lett.*, **575**, L29.
- Cazaux, S., Tielens, A. G. G. M., Ceccarelli, C., Castets, A., Wakelam, V., Caux, E., Parise, B., & Teyssier, D. 2003, 'The hot core around the low-mass protostar IRAS 16293-2422: scoundrels rule', *Astrophys. J. Lett.*, **593**, L51.
- Cazaux, S. & Tielens, A. G. G. M. 2004, 'H₂ formation on grain surfaces', *Astrophys. J. Lett.*, **604**, 222.
- Cazzoli, G. & Puzzarini, C. 2006, 'The lamd-dip spectrum of phosphine: the nuclear hyperfine structure due to hydrogen and phosphorus', *J. Mol. Spectr.*, **239**, 64.
- Cazzoli, G., Cludi, L., & Puzzarini, C. 2006, 'Microwave spectrum of P¹⁴N and P¹⁵N: spectroscopic constants and molecular structure', *J. Mol. Struct.*, **780**, 260.
- Ceccarelli, C., Castets, A., Caux, E., Hollenbach, D., Loinard, L., Molinari, S., & Tielens, A. G. G. M. 2000, 'The structure of the collapsing envelope around the low-mass protostar IRAS 16293-2422', *Astron. Astrophys.*, **355**, 1129.
- Ceccarelli, C., Caselli, P., Herbst, E., Tielens, A. G. G. M., & Caux, E. 2007, 'Extreme deuteration and hot corinos: the earliest chemical signatures of low-mass star formation', in *Protostars and Planets V*, ed. B. Reipurth, D. Jewitt, & K. Keil (Tucson: Univ. Arizona Press), 47.
- Cen, R. 2003, 'The Universe was reionized twice', *Astrophys. J.*, **591**, 12.
- Cernicharo, J. 1985, 'ATM: a program to compute atmospheric opacity between 0 and 1000 GHz', IRAM Report 52.
- Cernicharo, J. & Guélin, M. 1987a, 'Metals in IRC +10216: detection of NaCl, AlCl, and KCl, and tentative detection of AlF', *Astron. Astrophys.*, **183**, L10.
- Cernicharo, J. & Guélin, M. 1987b, 'The physical and chemical state of HCL2', *Astron. Astrophys.*, **176**, 299.
- Cernicharo, J., Gottlieb, C. A., Guélin, M., Thaddeus, P., & Vrtilik, J. M. 1989, 'Astronomical and laboratory detection of the SiC radical', *Astrophys. J. Lett.*, **341**, L25.
- Cernicharo, J., Barlow, M. J., González-Alfonso, E., et al. 1996, 'The ISO/LWS far infrared spectrum of IRC +10216', *Astron. Astrophys.*, **315**, L201.
- Cernicharo, J. & Guélin, M. 1996, 'Discovery of the C₈H radical', *Astron. Astrophys.*, **309**, L27.
- Cernicharo, J., Yamamura, I., González-Alfonso, E., de Jong, T., Heras, A., Escribano, R., & Ortigoso, J. 1999a, 'The ISO/SWS spectrum of IRC +10216: the vibrational bands of C₂H₂ and HCN', *Astrophys. J. Lett.*, **526**, L41.
- Cernicharo, J., Cox, P., Fossé, D., & Güsten, R. 1999b, 'Detection of linear C₃H₂ in absorption toward continuum sources', *Astron. Astrophys.*, **351**, 341.

- Cernicharo, J., Guélin, M., & Kahane, C. 2000a, 'A λ 2 mm molecular line survey of the C-star envelope IRC +10216', *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, **142**, 181.
- Cernicharo, J., Goicoechea, J. R., & Caux, E. 2000b, 'Far-infrared detection of C_3 in Sagittarius B2 and IRC +10216', *Astrophys. J. Lett.*, **534**, L199.
- Cernicharo, J., Heras, A. M., Tielens, A. G. G. M., Pardo, J. R., Herpin, F., Guélin, M., & Waters, L. B. F. M. 2001, 'Infrared Space Observatory's discovery of C_4H_2 , C_6H_2 , and benzene in CRL 618', *Astrophys. J. Lett.*, **546**, L123.
- Cernicharo, J., Goicoechea, J. R., & Benilan, Y. 2002, 'A new infrared band in interstellar and circumstellar clouds: C_4 or C_4H ?', *Astrophys. J. Lett.*, **580**, L157.
- Cernicharo, J. 2004, 'The polymerization of acetylene, hydrogen cyanide and carbon chains in the neutral layers of carbon-rich protoplanetary nebulae', *Astrophys. J. Lett.*, **608**, 41.
- Cernicharo, J., Guélin, M., & Pardo, J. R. 2004, 'Detection of the linear radical HC_4N in IRC +10216', *Astrophys. J. Lett.*, **615**, L145.
- Cernicharo, J. & Crovisier, J. 2005, 'Water in space: the water world of ISO', *Space Sci. Rev.*, **119**, 29.
- Cernicharo, J., Guélin, M., Agúndez, M., Kawaguchi, K., McCarthy, M. C., & Thaddeus, P. 2007, 'Astronomical detection of C_4H^- , the second interstellar anion', *Astron. Astrophys.*, **467**, L37.
- Cernicharo, J., Guélin, M., Agúndez, M., McCarthy, M. C., & Thaddeus, P. 2008, 'Detection of C_5N^- and vibrationally excited C_6H in IRC +10216', *Astrophys. J. Lett.*, accepted.
- Cernicharo, J. 2009, 'LVG molecular excitation and spectral line catalog program for interstellar and circumstellar clouds', Centro de Astrobiología, CSIC-INTA, Internal Report.
- Chandra, S., Kegel, W. H., Le Roy, R. J., & Hertenstein, T. 1995, 'Einstein A-coefficients for vib-rotational transitions in CS', *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, **114**, 175.
- Chandrasekhar, S. & Breen, F. H. 1946, 'On the continuous absorption coefficient of the negative hydrogen ion. III', *Astrophys. J.*, **104**, 430.
- Charnley, S. B., Tielens, A. G. G. M., & Millar, T. J. 1992, 'On the molecular complexity of the hot cores in Orion A: grain surface chemistry as "the last refuge of the scoundrel"', *Astrophys. J. Lett.*, **399**, L71.
- Charnley, S. B. & Millar, T. J. 1994, 'The chemistry of phosphorus in hot molecular cores', *MNRAS*, **270**, 570.
- Charnley, S. B. & Rodgers, S. D. 2008, 'Interstellar reservoirs of cometary matter', *Space Sci. Rev.*, **138**, 59.
- Chase, M. W. 1998, 'NIST-JANAF Thermochemical Tables', *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph. 9, 4th ed.; Melville: AIP.
- Chastaing, D., Lames, P. L., Sims, I. R., & Smith, I. W. M. 1998, 'Neutral-neutral reactions at the temperatures of interstellar clouds: Rate coefficients for reactions of C_2H radicals with O_2 , C_2H_2 , C_2H_4 and C_3H_6 down to 15 K', *Faraday Discuss.*, **109**, 165.
- Chastaing, D., Le Picard, S. D., Sims, I. R., & Smith, I. W. M. 2001, 'Rate coefficients for the reactions of $C(^3P_J)$ atoms with C_2H_2 , C_2H_4 , CH_3CCH and H_2CCCH_2 at temperatures down to 15 K', *Astron. Astrophys.*, **365**, 241.
- Chen, P. S. & Kwok, S. 1993, 'Circumstellar properties of S stars. I. Dust features', *Astrophys. J.*, **416**, 769.
- Chen, X. & Miralda-Escudé, J. 2008, 'The 21 cm signature of the first stars', *Astrophys. J.*, **684**, 18.
- Cherchneff, I., Barker, J. R., & Tielens, A. G. G. M. 1992, 'Polycyclic aromatic hydrocarbon formation in carbon-rich stellar envelopes', *Astrophys. J.*, **401**, 269.
- Cherchneff, I., Glassgold, A. E., & Mamon, G. A. 1993, 'The formation of cyanopolyynes molecules in IRC +10216', *Astrophys. J.*, **410**, 188.

- Cherchneff, I. & Glassgold, A. E. 1993, 'The formation of carbon chain molecules in IRC +10216', *Astrophys. J.*, **419**, L41.
- Cherchneff, I. 2006, 'A chemical study of the inner winds of asymptotic giant branch stars', *Astron. Astrophys.*, **456**, 1001.
- Cherchneff, I. & Lilly, S. 2008, 'Primordial massive supernovae as the first molecular factories in the Early Universe', *Astrophys. J. Lett.*, **683**, L123.
- Cheung, A. C., Rank, D. M., Townes, C. H., Thornton, D. D., & Welch, W. J. 1968, 'Detection of NH_3 molecules in the interstellar medium by their microwave emission', *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 1701.
- Cheung, A. C., Rank, D. M., Townes, C. H., Thornton, D. D., & Welch, W. J. 1969, 'Detection of water in interstellar regions by its microwave radiation', *Nature*, **221**, 626.
- Chiosi, C., Bertelli, G., & Bressan, A. 1992, 'New developments in understanding the HR diagram', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **30**, 235.
- Choi, N., Blitz, M. A., McKee, K., Pilling, M. J., & Seakins, P. W. 2004, 'H atom branching ratios from the reactions of CN radicals with C_2H_2 and C_2H_4 ', *Chem. Phys. Lett.*, **384**, 68.
- Clary, D. C., Haider, N., Husain, D., & Kabir, M. 1994, 'Interstellar carbon chemistry: reaction rates of neutral atomic carbon with organic molecules', *Astrophys. J.*, **422**, 416.
- Clary, D. C., Buonomo, E., Sims, I. R., et al. 2002, ' $\text{C} + \text{C}_2\text{H}_2$: a key reaction in interstellar chemistry', *J. Phys. Chem. A*, **106**, 5541.
- Cohen, N. & Westberg, K. R. 1983, 'Chemical kinetic data sheets for high-temperature chemical reactions', *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **12**, 531.
- Corey, G. C. 1984, 'Rotationally inelastic transitions between the fine-structure levels of the $^3\Sigma_g^-$ electronic ground state of O_2 ', *J. Chem. Phys.*, **81**, 2678.
- Cox, P., Lucas, R., Huggins, P. J., Forveille, T., Bachiller, R., Gulloteau, S., Maillard, J. P., & Omont, A. 2000, 'Multiple molecular outflows in AFGL 2688', *Astron. Astrophys.*, **353**, L25.
- Cox, D. P. 2005, 'The three-phase interstellar medium revisited', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **43**, 337.
- Crosas, M. & Menten, K. M. 1997, 'Physical parameters of the IRC +10216 circumstellar envelope: new constraints from submillimeter observations', *Astrophys. J.*, **483**, 913
- Crovisier, J. & Bockelée-Morvan, D. 1999, 'Remote observations of the composition of cometary volatiles', *Space Sci. Rev.*, **90**, 19.
- Crowther, P. A. 2007, 'Physical properties of Wolf-Rayet stars', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **45**, 177.
- Cummins, S. E., Linke, R. A., & Thaddeus, P. 1986, 'A survey of the millimeter-wave spectrum of Sagittarius B2', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **60**, 819.
- Dalgarno, A. & McCray, R. A. 1973, 'The formation of interstellar molecules from negative ions', *Astrophys. J.*, **181**, 95.
- Dalgarno, A. 2006a, 'The growth of molecular complexity in the Universe', *Faraday Discuss.*, **133**, 9.
- Dalgarno, A. 2006b, 'The galactic cosmic ray ionization rate', *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 12269.
- Dame, T. M., Hartmann, D., & Thaddeus, P. 2001, 'The Milky Way in molecular clouds: a new complete CO survey', *Astrophys. J.*, **547**, 792.
- Danby, G., Flower, D. R., Valiron, P., Schilke, P., & Walmsley, C. M. 1988, 'A recalibration of the interstellar ammonia thermometer', *MNRAS*, **235**, 229.
- Davies, P. B., Neumann, R. M., Wofsy, S. C., & Klemperer, W. 1971, 'Radio-frequency spectrum of phosphine (PH_3)', *J. Chem. Phys.*, **55**, 3564.

- Dayal, A. & Biegging, J. H. 1995, 'The distribution of HCN, $H^{13}CN$, and CN in IRC +10216', *Astrophys. J.*, **439**, 996.
- Dayou, F. & Balanç, C. 2006, 'Rotational excitation of SiO by collisions with helium', *Astron. Astrophys.*, **459**, 297.
- de Brouckère, G. & Feller, D. 1996, 'Configuration-interaction calculations of miscellaneous properties of the CP and CP^- molecules: I. CP ($X^2\Sigma^+$) ground state', *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, 5283.
- de Graauw, T., Whyborn, N., Helmich, F., et al. 2008, 'The Herschel-heterodyne instrument for the far-infrared (HIFI): Instrument and pre-launch testing', *Proc. SPIE*, **7010**, 701004.
- de Jager, C. 1998, 'The yellow hypergiants', *Astron. Astrophys. Rev.*, **8**, 145.
- de Laeter, J. R., Böhkke, J. K., de Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H. S., Rosman, K. J. R., & Taylor, P. D. P. 2003, 'Atomic weights of the elements: review 2000', *Pure Appl. Chem*, **75**, 683.
- de Leeuw, F. H., van Wachem, R., & Dymanus, A. 1970, 'Radio-frequency spectra of NaCl by the molecular-beam electric resonance method', *J. Chem. Phys.*, **53**, 981.
- Defrees, D. J. & McLean, A. D. 1986, 'Ab initio molecular orbital studies of low-energy, metastable isomers of the ubiquitous cyclopropenylidene', *Astrophys. J.*, **308**, L31.
- Degli Esposti, C., Bizzocchi, L., Botschwina, P., Yamada, K. M. T., Winnewisser, G., Thorwirth, S., & Förster, P. 2005, 'Vibrationally excited states of HC_5N : millimeter-wave spectroscopy and coupled cluster calculations', *J. Mol. Spectr.*, **230**, 185.
- Deguchi, S. & Uyemura, M. 1984, 'Infrared pumping for HC_5N in the circumstellar envelope of IRC +10216', *Astrophys. J.*, **285**, 153.
- DeLeon, R. L. & Muentner, J. S. 1985, 'Molecular beam electric resonance study of the ground and excited states of cyanoacetylene', *J. Chem. Phys.*, **82**, 1702.
- Dicke, R. H., Peebles, P. J. E., Roll, P. G., & Wilkinson, D. T. 1965, 'Cosmic black-body radiation', *Astrophys. J.*, **142**, 414.
- Dinh-V-Trung & Lim, J. 2008, 'Molecular shells in IRC +10216: evidence for nonisotropic and periodic mass-loss enhancement', *Astrophys. J.*, **678**, 303.
- Doty, S. D. & Leung, C. M. 1998, 'Detailed chemical modeling of the circumstellar envelopes of carbon stars: application to IRC +10216', *Astrophys. J.*, **502**, 898.
- Douglas, A. E. & Herzberg, G. 1941, ' CH^+ in interstellar space and in the laboratory', *Astrophys. J.*, **94**, 381.
- Draine, B. T. 1978, 'Photoelectric heating of interstellar gas', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **36**, 595.
- Draine, B. T. & McKee, C. F. 1993, 'Theory of interstellar shocks', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **31**, 373.
- Dréan, P., Demaison, J., Poteau, L., & Denis, J.-M. 1996, 'Rotational spectrum and structure of HCP', *J. Mol. Spectr.*, **176**, 139.
- Drira, I., Huré, J. M., Spielfiedel, A., Feautrier, N., & Roueff, E. 1997, 'Infrared transitions probabilities and radiative opacity of SiO', *Astron. Astrophys.*, **319**, 720.
- Duari, D. & Hatchell, J. 2000, 'HCN in the inner envelope of χ Cygni', *Astron. Astrophys.*, **358**, L25.
- Dufton, P. L., Keenan, F. P., & Hibbert, A. 1986, 'The abundance of phosphorus in the interstellar medium', *Astron. Astrophys.*, **164**, 179.
- Dullemond, C. P., Hollenbach, D., Kamp, I., & D'Alessio, P. 2007, 'Models of the structure and evolution of protoplanetary disks', in *Protostars and Planets V*, ed. B. Reipurth, D. Jewitt, & K. Keil (Tucson: Univ. Arizona Press), 555.

- Dunbar, R. C. 1990, 'Polyatomic ion-molecule radiative association: theoretical framework and predictions: observations of $\text{NO}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ as an example', *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **100**, 423.
- Dunbar, R. C. & Petrie, S. 2002, 'Interstellar and circumstellar reaction kinetics of Na^+ , Mg^+ , and Al^+ with cyanopolynes and polyynes', *Astrophys. J.*, **564**, 792.
- Dutrey, A. Guilloteau, S., & Guélin, M. 1997, 'Chemistry of protosolar-like nebulae: the molecular content of the DM Tau and GG Tau disks', *Astron. Astrophys.*, **317**, L55.
- Dyck, H. M., Benson, J. A., Howell, R. R., Joyce, R. R., & Leinert, Ch. 1991, 'The light curve and changes in the circumstellar envelope around IRC +10216', *Astron. J.*, **102**, 200.
- Egan, M. P., Shipman, R. F., Price, S. D., Carey, S. J., Clark, F. O., & Cohen, M. 1998, 'A population of cold cores in the Galactic plane', *Astrophys. J. Lett.*, **494**, L199.
- Ehrenfreund, P. & Charnley, S. B. 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.
- Ehrenfreund, P., Irvine, W. M., Owen, T., et al. 2004, 'Astrobiology: future and perspectives', Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht, The Netherlands.
- Eichelberger, B., Snow, T. P., Barckholtz, C., & Bierbaum, V. M. 2007, 'Reactions of H, N, and O atoms with carbon chain anions of interstellar interest: an experimental study', *Astrophys. J.*, **667**, 1283.
- Eisenstein, D. J., Liebert, J., Harris, H. C., et al. 2006, 'A catalog of spectroscopically confirmed white dwarfs from the Sloan Digital Survey Data Release 4', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **167**, 40.
- Encrenaz, T., Serabyn, E., & Weisstein, E. W. 1996, 'Millimeter spectroscopy of Uranus and Neptune: constraints on CO and PH_3 tropospheric abundances', *Icarus*, **124**, 616.
- Encrenaz, T. 2008, 'Water in the Solar System', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **46**, 57.
- Ewen, H. I. & Purcell, E. M. 1951, 'Observation of a line in the Galactic radio spectrum: radiation from galactic hydrogen at 1420 Mc/s', *Nature*, **168**, 356.
- Ferrière, K. M. 2001, 'The interstellar environment of our galaxy', *Rev. Modern Phys.*, **73**, 1031.
- Field, G. B., Somerville, W. B., & Dressler, K. 1966, 'Hydrogen molecules in astronomy', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **4**, 207.
- Field, D., Adams, N. G., & Smith, D. 1980, 'Molecular synthesis in interstellar clouds: the radiative association reaction $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + h\nu$ ', *MNRAS*, **192**, 1.
- Fleischer, A. J., Gauger, A., & Sedlmayr, E. 1992, 'Circumstellar dust shells around long-period variables. I. Dynamical models of C-stars including dust formation, growth and evaporation', *Astron. Astrophys.*, **266**, 321.
- Flores, J. R., Estévez, C. M., Carballeira, L., & Pérez Juste, I. 2001, 'A theoretical study of the $\text{S} + \text{C}_2\text{H}_2$ reaction: potential energy surfaces and dynamics', *J. Phys. Chem. A*, **105**, 4716.
- Florescu-Mitchell, A.I. & Mitchell, J. B. A. 2006, 'Dissociative recombination', *Phys. Reports*, **430**, 277.
- Flower, D. R., Pineau des Forets, G., & Walmsley, C. M. 2007, 'The fractional ionization in dark molecular clouds', *Astron. Astrophys.*, **474**, 923.
- Fonfría, J. P., Agúndez, M., Tercero, B., Pardo, J. R., & Cernicharo, J. 2006, 'High- J $v = 0$ maser emission in IRC +10216: a new case of infrared overlaps', *Astrophys. J. Lett.*, **646**, L127.
- Fonfría, J. P., Cernicharo, J., Ritcher, M. J., & Lacy, J. H. 2008, 'A detailed analysis of the dust formation zone of IRC +10216 derived from mid-infrared bands of C_2H_2 and HCN', *Astrophys. J.*, **673**, 445.
- Fong, D., Meixner, M., & Shah, R. Y. 2003, 'Discovery of multiple molecular shells in the outer envelope of IRC +10216', *Astrophys. J. Lett.*, **582**, L39.

- Ford, K. E. S. & Neufeld, D. A. 2001, 'Water vapor in carbon-rich asymptotic giant branch stars from the vaporization of icy orbiting bodies', *Astrophys. J. Lett.*, **557**, L113.
- Ford, K. E. S., Neufeld, D. A., Goldsmith, P. F., & Melnick, G. J. 2003, 'Detection of OH toward the extreme carbon star IRC +10216', *Astrophys. J.*, **589**, 430.
- Ford, K. E. S., Neufeld, D. A., Schilke, P., & Melnick, G. J. 2004, 'Detection of formaldehyde toward the extreme carbon star IRC +10216', *Astrophys. J.*, **614**, 990.
- Fossé, D., Cernicharo, J., Gerin, M., & Cox, P. 2001, 'Molecular carbon chains and rings in TMC-1', *Astrophys. J.*, **552**, 168.
- Foster, M. S. & Beauchamp, J. L., 1975, 'Electron attachment to sulphur hexafluoride: formation of stable SF₆⁻ at low pressure', *Chem. Phys. Lett.*, **31**, 482.
- Fraser, H. J., McCoustra, M. R. S., & Williams, D. A. 2002, 'Astrochemistry: the molecular universe', *Astron. Geophys.*, **43**, 2.10.
- Fuchs, G. W., Fuchs, U., Giesen, T. F., & Wyrowski, F. 2004, 'The quest for C₂N in space: a search with the IRAM 30 m telescope towards IRC +10216', *Astron. Astrophys.*, **426**, 517.
- Fuente, A., García-Burillo, S., Usero, A., et al. 2008, 'On the chemistry and distribution of HOC⁺ in M 82: more evidence for extensive PDRs', *Astron. Astrophys.*, **492**, 675.
- Fukasaku, S., Hirahara, Y., Masuda, A., Kawaguchi, K., Ishikawa, S., Kaifu, N., & Irvine, W. M. 1994, 'Observations of molecular envelopes of late-type stars: CRL 618, CRL 2688, CRL 3068, & CIT 6', *Astrophys. J.*, **437**, 410.
- Gail, H.-P., Keller, R., & Sedlmayr, E. 1984, 'Dust formation in stellar winds. I - A rapid computational method and application to graphite condensation', *Astron. Astrophys.*, **133**, 320.
- Gail, H.-P. & Sedlmayr, E. 1988, 'Dust formation in stellar winds. IV - Heteromolecular carbon grain formation and growth', *Astron. Astrophys.*, **206**, 153.
- Galli, D. & Palla, F. 1998, 'The chemistry of the early Universe', *Astron. Astrophys.*, **335**, 403.
- Gao, Y. & Solomon, P. M. 2004, 'The star formation rate and dense molecular gas in galaxies', *Astrophys. J.*, **606**, 271.
- García-Burillo, S., Fuente, A., Martín-Pintado, J., Usero, A., Graciá-Carpio, J., & Planesas, P. 2006, 'Extragalactic chemistry of molecular gas: lessons from the local universe', *Faraday Discuss.*, **133**, 33.
- Garrod, R. T. & Herbst, E. 2006, 'Formation of methyl formate and other organics species in the warm-up phase of hot molecular cores', *Astron. Astrophys.*, **457**, 927.
- Garrod, R. T., Wakelam, V., & Herbst, E. 2007, 'Non-thermal desorption from interstellar dust grains via exothermic surface reactions', *Astron. Astrophys.*, **467**, 1103.
- Garrod, R. T., Widicus Weaver, S. L., & Herbst, E. 2008, 'Complex chemistry in star-forming regions: an expanded gas-grain warm-up chemical model', *Astrophys. J.*, **682**, 283.
- Gatley, I., Becklin, E. E., Matthews, K., Neugebauer, G., Penston, M. V., & Scoville, N. 1974, 'A new infrared complex and molecular cloud in Orion', *Astrophys. J. Lett.*, **191**, L121.
- Geballe, T. R. & Oka, T. 1996, 'Detection of H₃⁺ in interstellar space', *Nature*, **384**, 334.
- Geballe, T. R. 2000, 'H₃⁺ between the stars', *Philos. Trans. Royal Soc. London A*, **358**, 2503.
- Gehrz, R. D. 1989, 'Sources of stardust in the Galaxy', in *Interstellar Dust*, ed. L. J. Allamandola & A. G. G. M. Tielens, (Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht), 445.
- Gensheimer, P. D., Likkell, L., & Snyder, L. E. 1995, 'Full synthesis maps of circumstellar SiC₂ in IRC +10216', *Astrophys. J.*, **439**, 445.

- Gensheimer, P. D., Mauersberger, R., & Wilson, T. L. 1996, 'Water in galactic hot cores', *Astron. Astrophys.*, **314**, 281.
- Genzel, R., Lutz, D., Sturm, E., et al. 1998, 'What powers ultraluminous IRAS galaxies?', *Astrophys. J.*, **498**, 579.
- Geppert, W. D. & Larsson, M. 2008, 'Dissociative recombination in the interstellar medium and planetary ionospheres', *Mol. Phys.*, **106**, 2199.
- Gérard, E. & Le Bertre, T. 2006, 'Circumstellar atomic hydrogen in evolved stars', *Astron. J.*, **132**, 2566.
- Gerlich, D. & Horning, S. 1992, 'Experimental investigations of radiative association processes as related to interstellar chemistry', *Chem. Rev.*, **92**, 1509.
- Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Schutte, W. A., et al. 2000, 'An inventory of interstellar ices toward the embedded protostar W33A', *Astrophys. J.*, **536**, 347.
- Gier, T. E. 1961, 'HCP, a unique phosphorus compound', *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1769.
- Gillet, F. C., Forrest, W. J., & Merrill, K. M. 1973, '8-13 micron spectra of NGC 7027, BD+30° 3639, and NGC 6572', *Astrophys. J.*, **183**, 87.
- Gilman, R. C. 1969, 'On the composition of circumstellar grains', *Astrophys. J. Lett.*, **155**, L185.
- Gilman, R. C. 1972, 'On the coupling of grains to the gas in circumstellar envelopes', *Astrophys. J.*, **178**, 423.
- Gilman, R. C. 1974, 'Planck mean cross-sections for four grain materials', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **28**, 397.
- Gioumousis, G. & Stevenson, D. P. 1958, 'Reaction of gaseous molecule ions with gaseous molecules. V. Theory', *J. Chem. Phys.*, **29**, 294.
- Glassgold, A. E. & Langer, W. D. 1974, 'Model calculations for diffuse molecular clouds', *Astrophys. J.*, **193**, 73.
- Glassgold, A. E. & Huggins, P. J. 1983, 'Atomic and molecular hydrogen in the circumstellar envelopes of late-type stars', *MNRAS*, **203**, 517.
- Glassgold, A. E., Lucas, R., & Omont, A. 1986, 'Molecular ions in the circumstellar envelope of IRC +10216', *Astron. Astrophys.*, **157**, 35.
- Glassgold, A. E. 1996, 'Circumstellar photochemistry', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **34**, 241.
- Goldflam, R., Green, S., & Kouri, D. J. 1977, 'Infinite order sudden approximation for rotational energy transfer in gaseous mixtures', *J. Chem. Phys.*, **67**, 4149.
- Goldhaber, D. M. & Betz, A. L. 1984, 'Silane in IRC +10216', *Astrophys. J. Lett.*, **279**, L55.
- Goldhaber, D. M., Betz, A. L., & Ottusch, J. J. 1987, 'New lines of ethylene and a search for methylene in IRC +10216', *Astrophys. J.*, **314**, 356.
- Goldreich, P. & Scoville, N. 1976, 'OH-IR stars. I. Physical properties of circumstellar envelopes', *Astrophys. J.*, **205**, 144.
- González-Alfonso, E. & Cernicharo, J. 1997, 'Explanation of ^{29}SiO , ^{30}SiO and high- v ^{28}SiO maser emission', *Astron. Astrophys.*, **322**, 938.
- González-Delgado, D., Olofsson, H., Kerschbaum, F., Schöier, F. L., Lindqvist, M., & Groenewegen, M. A. T. 2003, 'Thermal SiO radio line emission towards M-type AGB stars: a probe of circumstellar dust formation and dynamics', *Astron. Astrophys.*, **411**, 123.
- Gotlieb, C. A., Gottlieb, E. W., Thaddeus, P., & Kawamura, H. 1983, 'Laboratory detection of the C_3N and C_4H free radicals', *Astrophys. J.*, **275**, 916.

- Gotlieb, C. A., McCarthy, M. C., & Thaddeus, P. 2006, '*Vibrationally excited C₆H*', in 61st Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio; RF07.
- Gotlieb, C. A., Brünken, S., McCarthy, M. C., & Thaddeus, P. 2007, '*The rotational spectrum of CN⁻*', *J. Chem. Phys.*, **126**, 191101.
- Graciá-Carpio, J., García-Burillo, S., Planesas, P., & Colina, L. 2006, '*Is HCN a true tracer of dense molecular gas in luminous and ultraluminous infrared galaxies*', *Astrophys. J. Lett.*, **640**, L135.
- Graupner, K., Merrigan, T. L., Field, T. A., Youngs, T. G. A., & Marr, P. C. 2006, '*Dissociative electron attachment to HCCCN*', *New J. Phys.*, **8**, 117.
- Gredel, R., Lepp, S., Dalgarno, A., & Herbst, E. 1989, '*Cosmic-ray-induced photodissociation and fotoionization rates of interstellar molecules*', *Astrophys. J.*, **347**, 289.
- Green, S. & Chapman, S. 1978, '*Collisional excitation of interstellar molecules: linear molecules CO, CS, OCS, and HC₃N*', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **37**, 169.
- Groenewegen, M. A. T. & Whitelock, P. A. 1996, '*A revised period-luminosity relation for carbon Miras*', *MNRAS*, **281**, 1347.
- Groenewegen, M. A. T., van der Veen, W. E. C. J., & Matthews, H. E. 1998, '*IRC +10216 revisited. II. The circumstellar CO shell*', *Astron. Astrophys.*, **338**, 491.
- Groesbeck, T. D., Phillips, T. G., & Blake, G. A. 1994, '*The molecular emission-line spectrum of IRC +10216 between 330 and 358 GHz*', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **94**, 147.
- Guélin, M. & Thaddeus, P. 1977, '*Tentative detection of the C₃N radical*', *Astrophys. J. Lett.*, **212**, L81.
- Guélin, M., Green, S., & Thaddeus, P. 1978, '*Detection of the C₄H radical toward IRC +10216*', *Astrophys. J. Lett.*, **212**, L81.
- Guélin, M., Cernicharo, J., Navarro, S., Woodward, D. R., Gottlieb, C. A., & Thaddeus, P. 1987, '*New doublets in IRC +10216: vibrationally excited C₄H ?*', *Astron. Astrophys.*, **182**, L37.
- Guélin, M., Cernicharo, J., Paubert, G., & Turner, B. E. 1990, '*Free CP in IRC +10216*', *Astron. Astrophys.*, **230**, L9.
- Guélin, M. & Cernicharo, J. 1991, '*Astronomical detection of the HCCN radical. Toward a new family of carbon-chain molecules?*', *Astron. Astrophys.*, **244**, L21.
- Guélin, M., Lucas, R., & Cernicharo, J. 1993, '*MgNC and the carbon-chain radicals in IRC +10216*', *Astron. Astrophys.*, **280**, L19.
- Guélin, M., Forestini, M., Valiron, P., Ziurys, L. M., Anderson, M. A., Cernicharo, J., & Kahane, C. 1995, '*Nucleosynthesis in AGB stars: observation of ²⁵Mg and ²⁶Mg in IRC +10216 and possible detection of ²⁶Al*', *Astron. Astrophys.*, **297**, 183.
- Guélin, M., Lucas, R., & Neri, R. 1996, '*Mass loss in AGB stars*', in CO: twenty-five years of millimeter-wave spectroscopy, Proc. IAU, **170**, 359.
- Guélin, M., Neiningner, N., & Cernicharo, J. 1998, '*Astronomical detection of the cyanobutadiynyl radical C₅N*', *Astron. Astrophys.*, **335**, L1.
- Guélin, M., Muller, S., Cernicharo, J., Apponi, A. J., McCarthy, M. C., Gottlieb, C. A., & Thaddeus, P. 2000, '*Astronomical detection of the free radical SiCN*', *Astron. Astrophys.*, **363**, L9.
- Guélin, M., Muller, S., Cernicharo, J., McCarthy, M. C., & Thaddeus, P. 2004, '*Detection of the SiNC radical in IRC +10216*', *Astron. Astrophys.*, **426**, L49.
- Guélin, M., Salomé, P., Neri, R. et al. 2007, '*Detection of HNC and tentative detection of CN at z=3.9*', *Astron. Astrophys.*, **462**, L45.

- Gupta, H., Brünken, S., Tamassia, F., Gottlieb, C. A., McCarthy, M. C., & Thaddeus, P. 2007, 'Rotational Spectra of the Carbon Chain Negative Ions C_4H^- and C_8H^- ', *Astrophys. J. Lett.*, **655**, L57.
- Gupta, H., Gottlieb, C. A., McCarthy, M. C., & Thaddeus, P. 2009, 'A survey of C_4H , C_6H , and C_6H^- with the Green Bank telescope', *Astrophys. J.*, **691**, 1494.
- Habing, H. 1968, 'The interstellar radiation density between 912 Å and 2400 Å', *Bull. Astr. Inst. Netherlands*, **19**, 421.
- Habing, H. J., Tignon, J., & Tielens, A. G. G. M. 1994, 'Calculations of the outflow velocity of envelopes of cool giants', *Astron. Astrophys.*, **286**, 523.
- Habing, H. J. 1996, 'Circumstellar envelopes and asymptotic giant branch stars', *Astron. Astrophys. Rev.*, **7**, 97.
- Habing, H. J. & Olofsson, H. 2004, 'Asymptotic giant branch stars', Springer, New York - Berlin - Heidelberg.
- Hacking, P., Neugebauer, G., Emerson, J., et al. 1985, 'The brightest high-latitude 12-micron IRAS sources', *Publ. Astron. Soc. Pacific*, **97**, 616.
- Hale, D. D. S., Bester, M., Danchi, W. C., et al. 1997, 'Multiple shells and motions around IK Tauri as seen by infrared interferometry', *Astrophys. J.*, **490**, 407.
- Halfen, D. T., Clouthier, D. J., & Ziurys, L. M. 2008, 'Detection of the CCP radical ($X^2\Pi_r$) in IRC +10216: a new interstellar phosphorus-containing species', *Astrophys. J. Lett.*, **677**, L101.
- Hall, D. N. B. & Ridgway, S. T. 1978, 'Circumstellar methane in the infrared spectrum of IRC +10216', *Nature*, **273**, 281.
- Hammami, K., Owono Owono, L. C., Jaidane, N., & Ben Lakhdar, Z. 2008a, 'State to state rotational cross sections and rate coefficients of HCP collision with He at low temperature', *J. Mol. Struct.: Theochem*, **860**, 45.
- Hammami, K., Nkem, C., Owono Owono, L. C., Jaidane, N., & Ben Lakhdar, Z. 2008b, 'Rotationally inelastic collisions of methinoposphine (HCP) with para- H_2 at low temperature', *J. Chem. Phys.*, **129**, 204305.
- Harada, N. & Herbst, E. 2008, 'Modeling carbon chain anions in L1527', *Astrophys. J.*, **685**, 272.
- Haro, G. 1952, 'Herbig's nebulous objects near NGC 1999', *Astrophys. J.*, **115**, 572.
- Hartmann, L. & MacGregor, K. B. 1980, 'Momentum and energy deposition in late-type stellar atmospheres and winds', *Astrophys. J.*, **242**, 260.
- Hartmann, L. 1998, 'Accretion processes in star formation', (Cambridge: Cambridge University Press).
- Hasegawa, T. I., Herbst, E., & Leung, C. M. 1992, 'Models of gas-grain chemistry in dense interstellar clouds with complex organic molecules', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **82**, 167.
- Hasegawa, T. I. & Herbst, E. 1993, 'New gas-grain chemical models of quiescent dense interstellar clouds: the effects of H_2 tunnelling reactions and cosmic ray induced desorption', *MNRAS*, **261**, 83.
- Hasegawa, T. I. & Kwok, S. 2001, 'Molecular line emissions from the photodissociation region of NGC 7027', *Astrophys. J.*, **562**, 824.
- Hasegawa, T. I., Kwok, S., Koning, N., et al. 2006, 'Observations of the circumstellar water $1_{1,0} \rightarrow 1_{0,1}$ and ammonia $1_0 \rightarrow 0_0$ lines in IRC +10216 by the ODIN satellite', *Astrophys. J.*, **637**, 791.
- Hasel, G. E., Herbst, E. & Garrod, R. T. 2008, 'Modeling the lukewarm corino phase: is L1527 unique?', *Astrophys. J.*, **681**, 1385.
- He, J. H., Dinh-V-Trung, Kwok, S., Müller, H. S. P., Zhang, Y., Hasegawa, T., Peng, T. C., & Huang, Y. C. 2008, 'A spectral line survey in the 2 and 1.3 mm windows toward the carbon-rich envelope of IRC +10216', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **177**, 275.
- Hedderich, H. G. & Bernath, P. F. 1992, 'The infrared emission spectrum of gaseous AlF', *J. Mol. Spectr.*, **153**, 73.

- Hedderich, H. G., Dulick, M., & Bernath, P. F. 1993, 'High resolution emission spectroscopy of AlCl at 20 μ ', *J. Chem. Phys.*, **99**, 8363.
- Heger, M. L. 1922, 'The spectra of certain class B stars in the regions 5630-6680 Å and 3280-3380 Å', *Lick Obs. Bull.*, **337**, 141.
- Henkel, C., Matthews, H. E., & Morris, M. 1983, 'SiS maser emission from IRC +10216', *Astrophys. J.*, **267**, 184.
- Henkel, C., Matthews, H. E., Morris, M., Terebey, S., & Fich, M. 1985, 'Molecular lines in IRC +10216 and CIT 6', *Astron. Astrophys.*, **147**, 143.
- Heras, A. M. & Hony, S. 2005, 'Oxygen-rich AGB stars with optically thin dust envelopes', *Astron. Astrophys.*, **439**, 171.
- Herbig, G. H. 1951, 'The spectra of two nebulous objects near NGC 1999', *Astrophys. J.*, **113**, 697.
- Herbig, G. H. & Zappala, R. R. 1970, 'Near-infrared spectra of NML Cygni and IRC +10216', *Astrophys. J. Lett.*, **162**, L15.
- Herbig, G. H. 1995, 'The diffuse interstellar bands', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **33**, 19.
- Herbst, E. & Klemperer, W. 1973, 'The formation and depletion of molecules in dense interstellar clouds', *Astrophys. J.*, **185**, 505.
- Herbst, E. 1979, 'A statistical theory of three-body ion-molecule reactions', *J. Chem. Phys.*, **70**, 2201.
- Herbst, E. 1981, 'Can negative molecular ions be detected in dense interstellar clouds?', *Nature*, **289**, 656.
- Herbst, E. & Leung, C. M. 1989, 'Gas-phase production of complex hydrocarbons, cyanopolynes, and related compounds in dense interstellar clouds', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **69**, 271.
- Herbst, E., Millar, T. J., Wlodek, S., & Bohme, D. K. 1989, 'The chemistry of silicon in dense interstellar clouds', *Astron. Astrophys.*, **222**, 205.
- Herbst, E. 1990, 'The chemistry of interstellar space', *Angew. Chem. Int. Ed.*, **29**, 595.
- Herbst, E. & Dunbar, R. C. 1991, 'A global view of radiative association as a function of product size: interstellar implications', *MNRAS*, **253**, 341.
- Herbst, E. 1995, 'Chemistry in the interstellar medium', *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **46**, 27.
- Herbst, E., Terzieva, R., & Talbi, D. 2000, 'Calculations on the rates, mechanisms, and interstellar importance of the reactions between C and NH₂ and between N and CH₂', *MNRAS*, **311**, 869.
- Herbst, E. 2001, 'The chemistry of interstellar space', *Chem. Soc. Rev.*, **30**, 168.
- Herbst, E. & Osamura, Y. 2008, 'Calculations on the formation rates and mechanisms for C_nH anions in interstellar and circumstellar media', *Astrophys. J.*, **679**, 1670.
- Herpin, F., Goicoechea, J. R., Pardo, J. R., & Cernicharo, J. 2002, 'Chemical evolution of the circumstellar envelopes of carbon-rich post-asymptotic giant branch stars', *Astrophys. J.*, **577**, 961.
- Herschel, W. 1785, 'On the construction of the heavens', *Philos. Trans. Royal Soc. London*, **75**, 213.
- Herwig, F. 2005, 'Evolution of asymptotic giant branch stars', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **43**, 435.
- Herzberg, G. 1979, 'A spectrum of triatomic hydrogen', *J. Chem. Phys.*, **70**, 4806.
- Herzberg, G. 1989, 'Molecular spectra and molecular structure: I. Spectra of diatomic molecules', Krieger Publishing Company, Malabar, Florida.
- Hewish, A., Bell, S. J., Pilkington, J. D., Scott, P. F., & Collins, R. A. 1968, 'Observation of a rapidly pulsating radio source', *Nature*, **217**, 709.

- Highberger, J. L., Apponi, A. J., Bieging, J. H., Ziurys, L. M., & Mangum, J. G. 2000, 'Millimeter observations of vibrationally excited CS toward IRC +10216: a new circumstellar maser?', *Astrophys. J.*, **544**, 881.
- Highberger, J. L., Thomson, K. J., Young, P. A., Arnett, D., & Ziurys, L. M. 2003, 'The salty scrambled egg: detection of NaCl toward CRL 2688', *Astrophys. J.*, **593**, 393.
- Hinkle, K. H. 1978, 'Infrared spectroscopy of Mira variables. I. R Leonis: the CO and OH vibration-rotation overtone bands', *Astrophys. J.*, **220**, 210.
- Hinkle, K. H., Keady, J. J., & Bernath, P. F. 1988, 'Detection of C₃ in the circumstellar shell of IRC +10216', *Science*, **241**, 1319.
- Hirota, T., Yamamoto, S., Mikami, H., & Ohishi, M. 1998, 'Abundances of HCN and HNC in dark cloud cores', *Astrophys. J.*, **503**, 717.
- Ho, P. T. P., Barrett, A. H., Myers, P. C., Matsakis, D. N., Cheung, A. C., Chui, M. F., Townes, C. H., & Yngvesson, K. S. 1979, 'Ammonia observations of the Orion molecular cloud', *Astrophys. J.*, **234**, 912.
- Ho, P. T. P. & Townes, C. H. 1983, 'Interstellar ammonia', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **21**, 239.
- Höfner, S., Gautschy-Loidl, R., Aringer, B., & Jørgensen, U. G. 2003, 'Dynamic model atmospheres of AGB stars. III. Effects of frequency-dependent radiative transfer', *Astron. Astrophys.*, **399**, 589.
- Höfner, S. 2007, 'Headwind: modelling mass loss of AGB stars, against all odds', in ASP Conf. Ser. 378, Why Galaxies Care About AGB Stars, 145.
- Höfner, S. 2008, 'Winds of M-type AGB stars driven by micron-sized grains', *Astron. Astrophys.*, **491**, L1.
- Hollenbach, D. J., Werner, M. W., & Salpeter, E. E. 1971, 'Molecular hydrogen in HI regions', *Astrophys. J.*, **163**, 165.
- Hollenbach, D. J. & McKee, C. F. 1979, 'Molecule formation and infrared emission in fast interstellar shocks. I. Physical processes', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **41**, 555.
- Hollenbach, D. J. & Tielens, A. G. G. M. 1997, 'Dense photodissociation regions', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **35**, 179.
- Hollenbach, D. J., Kaufman, M. J., Bergin, E. A., & Melnick, G. J. 2009, 'Water, O₂, and ice in molecular clouds', *Astrophys. J.*, **690**, 1497.
- Hollis, J. M., Snyder, L. E., Lovas, F. J., & Ulich, B. L. 1980, 'A radio search for interstellar phosphorus compounds', *Astrophys. J.*, **241**, 158.
- Hollis, J. M., Snyder, L. E., Blake, D. H., Lovas, F. J., Suenram, R. D., & Ulich, B. L. 1981, 'New interstellar molecular transitions in the 2 millimeter range', *Astrophys. J.*, **251**, 541.
- Hoobler, R. J. & Leone, S. R. 1997, 'Rate coefficients for reactions of ethynyl radical (C₂H) with HCN and CH₃CN: implications for the formation of complex nitriles on Titan', *J. Geophys. Res. [Planets]*, **102**, 28717.
- Hubble, E. 1929, 'A relation between distance and radial velocity among extra-galactic nebulae', *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **15**, 168.
- Huebner, W. F., Keady, J. J., & Lyon, S. P. 1992, 'Solar photo rates for planetary atmospheres and atmospheric pollutants', *Astrophys. Space Science*, **195**, 1.
- Huggins, P.J. 1993, 'The neutral envelopes of planetary nebulae: Molecules and HI', in Planetary Nebulae, ed. R. Weinberger & A. Acker (Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht), 147.
- Huré, J. M. & Roueff, E. 1996, 'Analytic representation of rovibrational dipole matrix elements for the CO molecule and its isotopomers', *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, **117**, 561.
- Iben Jr., I. & Renzini, A. 1983, 'Asymptotic giant branch evolution and beyond', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **21**, 271.

- Iben Jr., I. 1987, '*Helium shell flashes and their consequences*', in Late stages of stellar evolution, ed. S. Kwok & S. R. Pottasch (Reidel Publishing Company, Dordrecht), 175.
- Irwin, A. W. 1988, '*The partition functions of JANAF polyatomic molecules that significantly affect the stellar atmospheric equation of state*', *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, **74**, 145.
- Ivezić, Ž. & Elitzur, M. 1996, '*Dust emission from IRC +10216*', *MNRAS*, **279**, 1019.
- Ivezić, Ž. & Elitzur, M. 1997, '*Self-similarity and scaling behaviour of infrared emission from radiatively heated dust - I. Theory*', *MNRAS*, **287**, 799.
- Iye, M., Ota, K., Kashikawa, N., et al. 2006, '*A galaxy at a redshift $z=6.96$* ', *Nature*, **443**, 186.
- Jackson, T., Ivezić, Z., & Knapp, G. R. 2002, '*The galactic distribution of asymptotic giant branch stars*', *MNRAS*, **337**, 749.
- Jakobsen, P., Boksenberg, A., Deharveng, J. M., Greenfield, P., Jedrzejewski, R., & Paresece, F. 1994, '*Detection of intergalactic ionized helium absorption in a high-redshift quasar*', *Nature*, **370**, 35.
- Jansky, K. G. 1933, '*Electrical disturbances apparently of extraterrestrial origin*', *Proc. IRE*, **21**, 1387.
- Jansky, K. G. 1935, '*A note on the source of interstellar interference*', *Proc. IRE*, **23**, 1158.
- Johansson, L. E. B., Andersson, C., Elldér, J., et al. 1984, '*Spectral scan of Orion A and IRC +10216 from 72 to 91 GHz*', *Astron. Astrophys.*, **130**, 227.
- Johansson, L. E. B., Andersson, C., Elldér, J., et al. 1985, '*The spectra of Orion A and IRC +10216 from 72.2 to 91.1 GHz*', *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, **60**, 135.
- Johnson, H. L. 1966, '*Astronomical measurements in the infrared*', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **4**, 193.
- Jørgensen, U. G. & Johnson, H. R. 1992, '*Radiative force on molecules and its possible role for mass loss in evolved AGB stars*', *Astron. Astrophys.*, **265**, 168.
- Jura, M. 1975, '*Interstellar clouds containing optically thin H_2* ', *Astrophys. J.*, **197**, 575.
- Jura, M. 1991, '*High-luminosity single carbon stars in stellar and galactic evolution*', *Astron. Astrophys. Rev.*, **2**, 227.
- Justtanont, K., Skinner, C. J., & Tielens, A. G. G. M. 1994, '*Molecular rotational line profiles from oxygen-rich red giant winds*', *Astrophys. J.*, **435**, 852.
- Kaeufl, H.-U., Ballester, P., Biereichel, P., et al. 2004, '*CRIRES: a high-resolution infrared spectrograph for ESO's VLT*', *Proc. SPIE*, **5492**, 1218.
- Kahane, C., Dufour, E., Busso, M., Gallino, R., Lugaro, M., Forestini, M., & Straniero, O. 2000, '*Improved isotopic ratio determinations in IRC +10216, the progenitor mass and the s process*', *Astron. Astrophys.*, **357**, 669.
- Kalenskii, S. V., Slysh, V. I., Goldsmith, P. F., & Johansson, L. E. B. 2004, '*A 4-6 GHz spectral scan and 8-10 GHz observations of the dark cloud TMC-1*', *Astrophys. J.*, **610**, 329.
- Kasai, Y., Sumiyoshi, Y., Endo, Y., & Kawaguchi, K. 1997, '*Laboratory detection of the C_5N radical by Fourier Transform Microwave Spectroscopy*', *Astrophys. J. Lett.*, **477**, L65.
- Kawaguchi, K., Takano, S., Ohishi, M., et al. 1992, '*Detection of HNCCC in TMC-1*', *Astrophys. J. Lett.*, **396**, L49.
- Kawaguchi, K., Kasai, Y., Ishikawa, S., & Kaifu, N. 1995, '*A spectral-line survey observation of IRC +10216 between 28 and 50 GHz*', *Publ. Astron. Soc. Japan*, **47**, 853.
- Kawaguchi, K., Fujimori, R., Aimi, S., et al. 2007, '*Observation of C_8H^- toward IRC +10216*', *Publ. Astron. Soc. Japan*, **59**, L47.

- Keady, J. J., Hall, D. N. B., & Ridgway, S. T. 1988, 'The IRC +10216 circumstellar envelope. I - Models for the dust and gas', *Astrophys. J.*, **326**, 832.
- Keady, J. J. & Ridgway, S. T. 1993, 'The IRC +10216 circumstellar envelope. III - Infrared molecular line profiles', *Astrophys. J.*, **406**, 199.
- Kennicutt Jr., R. C. 1998, 'Star formation in galaxies along the Hubble sequence', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **36**, 189.
- Klein, H., Klisch, E., Winnewisser, G., Königshofen, A., & Hahn, J. 1999, 'CP's triple-bond strength experienced in its THz spectrum', *Z. Naturforschung*, **54 a**, 187.
- Klemperer, W. 2006, 'Interstellar chemistry', *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 12232.
- Knapp, G. R. & Morris, M. 1985, 'Mass loss from evolved stars. III. Mass loss rates for fifty stars from CO $J=1-0$ observations', *Astrophys. J.*, **292**, 640.
- Knapp, G. R. 1986, 'Mass loss from evolved stars. VI. Mass-loss mechanisms and luminosity evolution', *Astrophys. J.*, **311**, 731.
- Knapp, G. R. 1987, 'Mass loss from carbon stars - observations of the CO millimeter wavelength rotational lines', in Late stages of stellar evolution, ed. S. Kwok & S. R. Pottasch (Reidel Publishing Company, Dordrecht), 103.
- Knez, C., Adwin Boogert, A. C., Pontoppidan, K. M., et al. 2005, 'Spitzer mid-infrared spectroscopy of ices toward extincted background stars', *Astrophys. J. Lett.*, **635**, L145.
- Komatsu, E., Dunkley, J., Nolte, M. R., et al. 2009, 'Five-year Wilkinson Microwave Anisotropy Probe (WMAP) observations: cosmological interpretation', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **180**, 330.
- Kramer, C. 1997, 'Calibration of spectral line data at the IRAM 30m radio telescope', IRAM Report.
- Kuiper, T. B. H., Knapp, G. R., Knapp, S. L., & Brown, R. L. 1976, 'CO observations of the expanding envelope of IRC +10216', *Astrophys. J.*, **204**, 408.
- Kutner, M. L. & Ulich, B. L. 1981, 'Recommendations for calibration of millimeter-wavelength spectral line data', *Astrophys. J.*, **250**, 341.
- Kwan, J. & Scoville, N. 1974, 'Radiative trapping and population inversions of the SiO masers', *Astrophys. J. Lett.*, **194**, L97.
- Kwan, J. & Linke, R. A. 1982, 'Circumstellar molecular emission of evolved stars and mass loss: IRC +10216', *Astrophys. J.*, **254**, 587.
- Kwok, S. 1975, 'Radiation pressure on grains as a mechanism for mass loss in red giants', *Astrophys. J.*, **198**, 583.
- Kwok, S. 1993, 'Proto-planetary nebulae', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **31**, 63.
- Kwok, S. 2000, 'The origin and evolution of planetary nebulae', Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Kwok, S. 2004, 'The synthesis of organic and inorganic compounds in evolved stars', *Nature*, **430**, 985.
- Kwok, S. 2007, 'The physics and chemistry of the interstellar medium', University Science Books, Sasulito, California.
- Lafon, J.-P. J. & Berruyer, N. 1991, 'Mass loss mechanisms in evolved stars', *Astron. Astrophys. Rev.*, **2**, 249.
- Lafont, S., Lucas, R., & Omont, A. 1982, 'Molecular abundances in IRC +10216', *Astron. Astrophys.*, **106**, 201.
- Lamers, H. J. G. L. M. & Cassinelli, J. P. 1999, 'Introduction to stellar winds', Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Lange, H. C. & Heijnen, J. J. 2001, 'Statistical reconciliation of the elemental and molecular biomass composition of *Saccharomyces cerevisiae*', *Biotech. Bioeng.*, **75**, 334.

- Langevin, P. 1905, 'A fundamental formula of kinetic theory', *Ann. Chimie Physique.*, **5**, 245.
- Larsson, M. 1997, 'Dissociative recombination with ion storage rings', *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **48**, 151.
- Larsson, B., Liseau, R., Pagani, L., et al. 2007, 'Molecular oxygen in the ρ Ophiuchi cloud', *Astron. Astrophys.*, **466**, 999.
- Le Bertre, T. 1987, 'The opacity of the dust around the carbon star IRC +10216', *Astron. Astrophys.*, **176**, 107.
- Le Bertre, T. 1992, 'Carbon-star lightcurves in the 1-20 μm range', *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, **94**, 377.
- Le Garrec, J.-L., Rowe, B. R., Queffelec, J. L., Mitchell, J. B. A., & Clary, D. C. 1997, 'Temperature dependence of the rate constant for the $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Br}$ reaction down to 23 K', *J. Chem. Phys.*, **107**, 1021.
- Le Petit, F., Nehmé, C., Le Bourlot, J., & Roueff, E. 2006, 'A model for atomic and molecular interstellar gas: the Meudon PDR code', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **164**, 506.
- Leão, I. C., de Laverny, P., Mékarnia, D., De Medeiros, J. R., & Vandame, B. 2006, 'The circumstellar envelope of IRC +10216 from milli-arcsecond to arcmin scales', *Astron. Astrophys.*, **455**, 187.
- Lebouteiller, V., Kuassivi, & Ferlet, R. 2005, 'Phosphorus in the diffuse interstellar medium', *Astron. Astrophys.*, **443**, 509.
- Lee, H.-H., Herbst, E., Pineau des Forêts, G., Roueff, E., & Le Bourlot, J. 1996, 'Photodissociation of H_2 and CO and time dependent chemistry in inhomogeneous interstellar clouds', *Astron. Astrophys.*, **311**, 690.
- Léger, A., Jura, M., & Omont, A. 1985, 'Desorption from interstellar grains', *Astron. Astrophys.*, **144**, 147.
- Leitch-Devlin, M. A. & Williams, D. A. 1985, 'Sticking coefficients for atoms and molecules at the surfaces of interstellar dust grains', *MNRAS*, **213**, 295.
- Lepp, S. & Shull, M. J. 1984, 'Molecules in the early Universe', *Astrophys. J.*, **280**, 465.
- Lepp, S. & Dalgarno, A. 1988, 'Polycyclic aromatic hydrocarbons in interstellar chemistry', *Astrophys. J.*, **324**, 553.
- Lerate, M. R., Barlow, M. J., Swinyard, B. M., et al. 2006, 'A far-infrared molecular and atomic line survey of the Orion KL region', *MNRAS*, **370**, 597.
- Lide Jr., D. R. 1965, 'High-temperature microwave spectroscopy: AlF and AlCl ', *J. Chem. Phys.*, **42**, 1013.
- Lindqvist, M., Nyman, L.-Å., Olofsson, H., & Winnberg, A. 1988, 'Carbon-bearing molecules and SiS in oxygen-rich circumstellar envelopes', *Astron. Astrophys.*, **205**, L15.
- Linke, R. A., Frerking, M. A., & Thaddeus, P. 1979, 'Interstellar methyl mercaptan', *Astrophys. J. Lett.*, **234**, L139.
- Linnartz, H., Motylewski, T., Vaizert, O., Maier, J.P., Apponi, A. J., McCarthy, M. C., Gottlieb, C. A., & Thaddeus, P. 1999, 'Electronic ground and excited state spectroscopy of C_6H and C_6D ', *J. Mol. Spectr.*, **197**, 1.
- Lique, F., Spielfiedel, A., & Cernicharo, J. 2006, 'Rotational excitation of carbon monosulfide by collisions with helium', *Astron. Astrophys.*, **451**, 1125.
- Lique, F. & Spielfiedel, A. 2007, 'Ro-vibrational excitation of CS by He', *Astron. Astrophys.*, **462**, 1179.
- Lis, D. C., Roueff, E., Gerin, M., Phillips, T. G., Coudert, L. H., van der Tak, F. F. S., & Schilke, P. 2002, 'Detection of triply deuterated ammonia in the Barnard 1 cloud', *Astrophys. J. Lett.*, **571**, L55.
- Liszt, H. S. 2007, 'Formation, fractionation, and excitation of carbon monoxide in diffuse clouds', *Astron. Astrophys.*, **476**, 291.
- Liszt, H. S., Pety, J., & Lucas, R. 2008, 'Limits on chemical complexity in diffuse clouds: search for CH_3OH and HC_5N absorption', *Astron. Astrophys.*, **486**, 493.

- Lockwood, G. W. 1970, 'Near-infrared photometry of two extremely red objects', *Astrophys. J. Lett.*, **160**, L47.
- Lodders, K. 1999, 'Revised thermochemical properties of phosphinidene (PH), phosphine, (PH₃), phosphorus nitride (PN), and magnesium phosphate (Mg₃P₂O₈)', *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **28**, 1705.
- Lodders, K. 2003, 'Solar system abundances and condensation temperatures of the elements', *Astrophys. J.*, **591**, 1220.
- Lodders, K. 2004, 'Revised and updated thermochemical properties of the gases mercapto (HS), disulfur monoxide (S₂O), thiazyl (NS), and thioxophosphino (PS)', *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **33**, 357.
- Loison, J.-C. & Bergeat, A. 2009, 'Rate constants and the H atom branching ratio of the reactions of the methylidyne CH(X²Π) radical with C₂H₂, C₂H₄, C₃H₄ (methylacetylene and allene), C₃H₆ (propene) and C₄H₈ (trans-butene)', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 655.
- López Piñero, A. & Tipping, R. H. 1987, 'Rotational and vibration-rotational intensities of CS isotopes', *J. Mol. Spectr.*, **125**, 91.
- López Piñero, A., Tipping, R. H., & Chackerian Jr., C. 1987, 'Semiempirical estimate of vibration-rotational intensities of SiS', *J. Mol. Spectr.*, **125**, 184.
- Lord, S. D. 1992, 'A new software tool for computing Earth's atmospheric transmission of near- and far-infrared radiation', NASA Technical Memory 103957.
- Loup, C., Forveille, T., Omont, A., & Paul, J. F. 1993, 'CO and HCN observations of circumstellar envelopes. A catalogue - Mass loss rates and distributions', *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, **99**, 291.
- Lovelock, J. E. 1965, 'A physical basis for life detection experiments', *Nature*, **207**, 568.
- Low, F. J., Rieke, G. H., & Gehrz, R. D. 2007, 'The beginning of modern infrared astronomy', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **45**, 43.
- Lucas, R. & Cernicharo, J. 1989, 'Discovery of strong maser emission from HCN in IRC +10216', *Astron. Astrophys.*, **218**, L20.
- Lucas, R. 1992, 'Molecules in the envelopes of late-type stars', in *Astrochemistry of Cosmic Phenomena*, Proc. IAU, **150**, 389.
- Lucas, R., Gu'elin, M., Kahane, C., Audinos, P., & Cernicharo, J. 1995, 'Plateau de Bure observations of IRC +10216: high sensitivity maps of SiC₂, SiS, and CS', *Astrophys. Space Science*, **224**, 293.
- Lucas, R. & Gu'elin, M. 1999, 'Millimeter-wave interferometry of circumstellar envelopes', in *Asymptotic Giant Branch Stars*, Proc. IAU, **191**, 305.
- Machin, L. & Roueff, E. 2005, 'Rotational excitation and de-excitation of interstellar ammonia in collisions with helium', *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **38**, 1519.
- Maciá, E., Hernández, M. V., & Oró, J. 1997, 'Primary sources of phosphorus and phosphates in chemical evolution', *Orig. Life Evol. Biosph.*, **27**, 459.
- Maciá, E. 2005, 'The role of phosphorus in chemical evolution', *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 691.
- Maciel, W. J. 1976, 'Mass loss from Mira variables by the action of radiation pressure on molecules', *Astron. Astrophys.*, **48**, 27.
- MacKay, D. D. S. & Charnley, S. B. 1999, 'The silicon chemistry of IRC +10216', *MNRAS*, **302**, 793.
- MacKay, D. D. S. & Charnley, S. B. 2001, 'Phosphorus in circumstellar envelopes', *MNRAS*, **325**, 545.
- Maercker, M., Schöier, F. L., Olofsson, H., Bergman, P., & Ramstedt, S. 2008, 'Circumstellar water vapour in M-type AGB stars: radiative transfer models, abundances, and predictions for HIFI', *Astron. Astrophys.*, **479**, 779.

- Maergoiz, A. I., Nikitin, E. E., & Troe, J. 2009, 'Capture of asymmetric top dipolar molecules by ions: rate constants for capture of H_2O , HDO , and D_2O by arbitrary ions', *Int. J. Mass Spectrom.*, **280**, 42.
- Malville, J. M. 1964, 'Abundance of metastable hydrogen molecules in the interstellar medium', *Astrophys. J.*, **139**, 198.
- Mamon, G. A., Glassgold, A. E., & Huggins, P. J. 1988, 'The photodissociation of CO in circumstellar envelopes', *Astrophys. J.*, **328**, 797.
- Marcelino, N., Cernicharo, J., Agúndez, M., Roueff, E., Martín-Pintado, J., Mauersberger, R., & Thum, C. 2007, 'Discovery of interstellar propylene (CH_2CHCH_3): missing links in interstellar chemistry', *Astrophys. J. Lett.*, **665**, L127.
- Maret, S., Bergin, E. A., & Lada, C. J. 2006, 'A low fraction of nitrogen in molecular form in a dark cloud', *Nature*, **442**, 425.
- Markwick, A. J., Charnley, S. B., Butner, H. M., Millar, T. J. 2005, 'Interstellar CH_3CCD ', *Astrophys. J. Lett.*, **627**, L117.
- Martin, D. W., McDaniel, E. W., & Meeks, M. L. 1961, 'On the possible occurrence of H_3^+ in interstellar space', *Astrophys. J.*, **134**, 1012.
- Martin, S., Mauersberger, R., Martín-Pintado, J., Henkel, C., & García-Burillo, S. 2006, 'A 2 millimeter spectral line survey of the starburst galaxy *NGC 253*', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **164**, 450.
- Martín-Pintado, J., Bachiller, R., & Fuente, A. 1992, 'SiO emission as a tracer of shocked gas in molecular outflows', *Astron. Astrophys.*, **254**, 315.
- Matthews, H. E., Feldman, P. A., & Bernath, P. F. 1987, 'Upper limits to interstellar PO ', *Astrophys. J.*, **312**, 358.
- Mauron, N. & Huggins, P. J. 2000, 'Multiple shells in *IRC +10216*: shell properties', *Astron. Astrophys.*, **359**, 707.
- Mbosei, L. 2000, 'Millimeter-wave spectra of *HCCCN*', *J. Mol. Spectr.*, **517**, 271.
- McBride, B. J., Zehe, M. J., & Gordon, S. 2002, 'NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species', NASA report TP-2002-211556.
- McCabe, E. M., Smith, R. C., & Clegg, R. E. S. 1979, 'Molecular abundances in *IRC +10216*', *Nature*, **281**, 263.
- McCabe, E. M. 1982, 'Dust and molecules in the shells of carbon stars - the inverse greenhouse effect', *MNRAS*, **200**, 71.
- McCarthy, M. C., Gottlieb, C. A., Thaddeus, P., Horn, M., & Botschwina, P. 1995, 'Structure of the *CCCN* and *CCCCH* radicals: isotopic substitution and ab initio theory', *J. Chem. Phys.*, **103**, 7820.
- McCarthy, M. C., Travers, M. J., Kovács, A., Gottlieb, C. A., & Thaddeus, P. 1996, 'Laboratory detection of the C_8H radical', *Astron. Astrophys.*, **309**, L31.
- McCarthy, M. C., Gottlieb, C. A., Gupta, H., & Thaddeus, P. 2006, 'Laboratory and astronomical identification of the negative molecular ion C_6H^- ', *Astrophys. J. Lett.*, **652**, L141.
- McCaughrean, M. J. & O'Dell, C. R. 1996, 'Direct imaging of circumstellar disks in the Orion Nebula', *Astron. J.*, **111**, 1977.
- McKellar, A. 1940, 'Evidence for the molecular origin of some hitherto unidentified interstellar lines', *Publ. Astron. Soc. Pacific*, **52**, 187.
- McKellar, A. 1941, 'Molecular lines from the lowest states of diatomic molecules composed of atoms probably present in interstellar space', *Publ. Dominion Astrophys. Obs.*, **7**, 251.

- McLain, J. L., Poteyra, V., Molek, C. D., Jackson, D. M., Babcock, L. M., & Adams, N. G. 2005, ' $C_3H_3^+$ isomers: temperature dependencies of production in the H_3^+ reaction with allene and loss by dissociative recombination with electrons', *J. Phys. Chem. A*, **109**, 5119.
- Meier, R., Owen, T. C., Matthews, H. E., Jewitt, D. C., Bockelée-Morvan, D., Biver, N., Crovisier, J., & Gautier, D. 1998, 'A determination of the HDO/H₂O ratio in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp)', *Science*, **279**, 842.
- Melnick, G. J., Neufeld, D. A., Ford, K. E. S., Hollenbach, D. J., & Ashby, M. L. N. 2001, 'Discovery of water vapour around IRC +10216 as evidence for comets orbiting another star', *Nature*, **412**, 160.
- Men'shchikov, A. B., Balega, Y., Blöcker, T., Osterbart, R., & Weigelt, G. 2001, 'Structure and physical properties of the rapidly evolving dusty envelope of IRC +10216 reconstructed by detailed two-dimensional radiative transfer modeling', *Astron. Astrophys.*, **368**, 497.
- Menten, K. M. & Alcolea, J. 1995, 'Detection of ammonia emission toward oxygen-rich evolved stars', *Astrophys. J.*, **448**, 416.
- Merrill, P. W. 1934, 'Unidentified interstellar lines', *Publ. Astron. Soc. Pacific*, **46**, 206.
- Merrill, P. W., Sanford, R. F., Wilson, O. C., & Burwell, C. G. 1937, 'Intensities and displacements of interstellar lines', *Astrophys. J.*, **86**, 274.
- Merrill, K. M., Soifer, B. T., & Russell, R. W. 1975, 'The 2-4 micron spectrum of NGC 7027', *Astrophys. J. Lett.*, **200**, L37.
- Mikami, H., Yamamoto, S., Saito, S., & Guélin, M. 1989, 'Laboratory microwave spectroscopy of the C₅N radical in the vibrationally excited state ν_5 ', *Astron. Astrophys.*, **217**, L5.
- Milam, S. N., Halfen, D. T., Tenenbaum, E. D., Apponi, A. J., Woolf, N. J., & Ziurys, L. M. 2008, 'Constraining phosphorus chemistry in carbon- and oxygen-rich circumstellar envelopes: observations of PN, HCP, and CP', *Astrophys. J.*, **684**, 618.
- Milam, S. N., Woolf, N. J., & Ziurys, L. M. 2009, 'Circumstellar $^{12}C/^{13}C$ isotope ratios from millimeter observations of CN and CO: mixing in carbon- and oxygen-rich stars', *Astrophys. J.*, **690**, 837.
- Millar, T., J., Bennett, A., & Herbst, E. 1987, 'An efficient gas phase synthesis for interstellar PN', *MNRAS*, **229**, 41p.
- Millar, T., J. 1991, 'Phosphorus chemistry in dense interstellar clouds', *Astron. Astrophys.*, **242**, 241.
- Millar, T., J. & Herbst, E. 1994, 'A new chemical model of the circumstellar envelope surrounding IRC +10216', *Astron. Astrophys.*, **288**, 561.
- Millar, T., J., Herbst, E., & Bettens, R. P. A. 2000, 'Large molecules in the envelope surrounding IRC +10216', *MNRAS*, **316**, 195.
- Millar, T., J., Flores, J. R., & Markwick, A. J. 2001, 'Sulphur-bearing carbon chains in IRC +10216', *MNRAS*, **327**, 1173.
- Millar, T., J. 2005, 'Deuterium in interstellar clouds', *Astron. Geophys.*, **46**, 2.29.
- Millar, T., J., Walsh, C., Cordiner, M. A., Ní Chuimín, R., & Herbst, E. 2007, 'Hydrocarbon anions in interstellar clouds and circumstellar envelopes', *Astrophys. J. Lett.*, **662**, L87.
- Millar, T., J. & Cordiner, M. A. 2009, 'Density-enhanced gas and dust shells in a new chemical model for IRC +10216', *Astrophys. J.*, **697**, 68.
- Miller, J. S. 1970, 'Scanner observations of the Leo infrared object IRC +10216', *Astrophys. J. Lett.*, **161**, L95.
- Monnier, J. D., Danchi, W. C., Hale, D. S., Lipman, E. A., Tuthill, P. G., & Townes, C. H. 2000a, 'Mid-infrared interferometry on spectral lines II. Continuum (dust) emission around IRC +10216 and VY Canis Majoris', *Astrophys. J.*, **543**, 861.

- Monnier, J. D., Danchi, W. C., Hale, D. S., Tuthill, P. G., & Townes, C. H. 2000b, 'Mid-infrared interferometry on spectral lines III. Ammonia and silane around IRC +10216 and VY Canis Majoris', *Astrophys. J.*, **543**, 868.
- Morisawa, Y., Hoshina, H., Kato, Y., et al. 2005, 'Search for CCH^- , NCO^- , and NCS^- negative ions in molecular clouds', *Publ. Astron. Soc. Japan*, **57**, 325.
- Morris, M., Zuckerman, B., Palmer, P., & Turner, B. E. 1971, 'HCN in IRC +10216', *Astrophys. J. Lett.*, **170**, L109.
- Morris, M. 1975, 'The IRC +10216 molecular envelope', *Astrophys. J.*, **197**, 603.
- Morris, M., Gilmore, W., Palmer, P., Turner, B. E., & Zuckerman, B. 1975, 'Detection of interstellar SiS and a study of the IRC +10216 molecular envelope', *Astrophys. J. Lett.*, **199**, L47.
- Morris, M. & Jura, M. 1983, 'Molecular self-shielding in the outflows from late-type stars', *Astrophys. J.*, **264**, 546.
- Morris, M. 1987, 'Mechanisms for mass loss from cool stars', *Publ. Astron. Soc. Pacific*, **99**, 1115.
- Mousis, O., Pauzat, F., Ellinger, Y., & Ceccarelli, C. 2008, 'Sequestration of noble gases by H_3^+ in protoplanetary disks and outer solar system composition', *Astrophys. J.*, **673**, 637.
- Mullen, C. & Smith, M. A. 2005, 'Low temperature $NH(X^3\Sigma^-)$ radical reactions with NO, saturated, and unsaturated hydrocarbons studied in a pulsed supersonic laval nozzle flow reactor between 53 and 188 K', *J. Phys. Chem. A*, **109**, 1391.
- Müller, H. S. P., Schlöder, F., Stutzki, J., & Winnewisser, G. 2005, 'The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS: a useful tool for astronomers and spectroscopists', *J. Mol. Struct.*, **742**, 215.
- Müller, H. S. P., McCarthy, M. C., Bizzocchi, L., et al. 2007, 'Rotational spectroscopy of the isotopic species of silicon monosulfide, SiS', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1579.
- Narayanan, G., Heyer, M. H., Brunt, C., Goldsmith, P. F., Snell, R., & Li, D. 2008, 'The Five College Radio Astronomy Observatory CO mapping survey of the Taurus molecular cloud', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **177**, 341.
- Nejad, L. A. M., Millar, T. J., & Freeman, A. 1984, 'Chemical modelling of molecular sources - III. C_3H in IRC +10216', *Astron. Astrophys.*, **134**, 129.
- Nejad, L. A. M. & Millar, T. J. 1987, 'Chemical modelling of molecular sources - V. IRC +10216', *Astron. Astrophys.*, **183**, 279.
- Nejad, L. A. M. & Millar, T. J. 1988, 'Chemical modelling of molecular sources - VI. Carbon-bearing molecules in oxygen-rich circumstellar envelopes', *MNRAS*, **230**, 79.
- Nejad, L. A. M. & Wagenblast, R. 1999, 'Time dependent chemical models of spherical dark clouds', *Astron. Astrophys.*, **350**, 204.
- Neugebauer, G., Martz, D. E., & Leighton, R. B. 1965, 'Observations of extremely cool stars', *Astrophys. J.*, **142**, 399.
- Neugebauer, G. & Leighton, R. B. 1969, 'Two-micron sky survey, a preliminary catalog', NASA Special Publications 3047.
- Neugebauer, G., Becklin, E., & Hyland, A. R. 1971, 'Infrared sources of radiation', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **9**, 67.
- Nguyen-Q-Rieu, Bujarrabal, V., Olofsson, H., Johansson, L. E. B., & Turner, B. E. 1984, 'Thermal and maser molecular lines from the envelope of IRC +10216', *Astrophys. J.*, **286**, 276.
- Nieten, Ch., Neininger, N., Guélin, M., Ungerechts, H., Lucas, R., Berkhuijsen, E. M., Becj., R., & Wielebinski, R. 2006, 'Molecular gas in the Andromeda galaxy', *Astron. Astrophys.*, **453**, 459.
- Oberg, K. I., van Dishoeck, E. F., & Linnartz, H. 2009, 'Photodesorption of ices I: CO, N₂, and CO₂', *Astron. Astrophys.*, **496**, 281.

- O'Dell, C. R., Wen, Z., & Hu, X. 1993, 'Discovery of new objects in the Orion nebula on HST images: shocks, compact sources, and protoplanetary disks', *Astrophys. J.*, **410**, 696.
- Ohishi, M., Yamamoto, S., Saito, S., et al. 1988, 'The laboratory spectrum of the PS radical and related astronomical search', *Astrophys. J.*, **329**, 511.
- Ohishi, M., Kaifu, N., Kawaguchi, K., et al. 1989, 'Detection of a new circumstellar carbon chain molecule, C_4Si ', *Astrophys. J. Lett.*, **345**, L83.
- Ohishi, M. & Kaifu, N. 1998, 'Chemical and physical evolution of dark clouds: molecular spectral line survey toward TMC-1', *Faraday Discuss.*, **109**, 205.
- Oka, T. 1980, 'Observation of the infrared spectrum of H_3^+ ', *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 531.
- Oka, T. 2006, 'Interstellar H_3^+ ', *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 12235.
- Olofsson, H., Johansson, L. E. B., Hjalmarson, Å, & Nguyen-Quang-Rieu 1982, 'High sensitivity molecular line observations of IRC +10216', *Astron. Astrophys.*, **107**, 128.
- Olofsson, H., Eriksson, K., Gustafsson, B., & Carlström, U. 1993, 'A study of circumstellar envelopes around bright carbon stars. I. Structure, kinematics, and mass-loss rate', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **87**, 267.
- Olofsson, H. 1996a, 'Circumstellar molecular envelopes of AGB and post-AGB objects', *Astrophys. Space Science*, **245**, 169.
- Olofsson, H. 1996b, 'The neutral envelopes around AGB and post-AGB objects', in *Molecules in Astrophysics: Probes and Processes*, *Proc. IAU*, **178**, 457.
- Olofsson, H., González Delgado, D., Kerschbaum, F., & Schöier, F. L. 2002, 'Mass loss rates of a sample of irregular and semiregular M-type AGB-variables', *Astron. Astrophys.*, **391**, 1053.
- Olofsson, A. O. H., Persson, C. M., Koning, N., et al. 2007, 'A spectral line survey of Orion KL in the bands 486-492 GHz and 541-577 GHz with the Odin satellite', *Astron. Astrophys.*, **476**, 791.
- Omont, A. 2007, 'Molecules in galaxies', *Rep. Prog. Phys.*, **70**, 1099.
- Oró, J., Miller, S. L., & Lazcano, A. 1990, 'The origin and early evolution of life on Earth', *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **18**, 317.
- Orton, G. S., Serabyn, E., & Lee, Y. T. 2000, 'Vertical distribution of PH_3 in Saturn from observations of its 1-0 and 3-2 rotational lines', *Icarus*, **146**, 48.
- Osamura, Y., Fukuzawa, K., Terzieva, R., & Herbst, E. 1999, 'A molecular orbital study of the $HC_3NH^+ + e^-$ dissociative recombination and its role in the production of cyanoacetylene isomers in the interstellar clouds', *Astrophys. J.*, **519**, 697.
- Ostlie, D. A. & Cox, A. N. 1986, 'A linear survey of the Mira variable star instability region of the Hertzsprung-Russell diagram', *Astrophys. J.*, **311**, 864.
- Otto, R., Mikosch, J., Trippel, S., Weidemüller, M., & Wester, R. 2008, 'Nonstandard behaviour of a negative ion reaction at very low temperatures', *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 063201.
- Pagani, L., Olofsson, A. O. H., Bergman, P., et al. 2003, 'Low upper limits on the O_2 abundance from the Odin satellite', *Astron. Astrophys.*, **402**, L77.
- Páramo, A., Canosa, A., Le Picard, S., & Sims, I. R. 2006, 'An experimental study of the intersystem crossing and reaction of $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ and $C_2(a^3\Pi_u)$ with O_2 and NO at very low temperature (24-300 K)', *J. Phys. Chem. A*, **110**, 3121.
- Páramo, A., Canosa, A., Le Picard, S., & Sims, I. R. 2008, 'Rate coefficients for the reactions of $C_2(a^3\Pi_u)$ and $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ with various hydrocarbons (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , and C_3H_8): a gas-phase experimental study over the temperature range 24-300 K', *J. Phys. Chem. A*, **112**, 9591.

- Pardo, J. R., Cernicharo, J., & Serabyn, E. 2001, '*Atmospheric transmission at microwaves (ATM): an improved model for millimeter/submillimeter applications*', *IEEE Trans. Antennas Propagation*, **49**, 1683.
- Pardo, J. R., Alcolea, J., Bujarrabal, V., Colomer, F., del Romero, A., & de Vicente, P. 2004, ' *$^{28}\text{SiO } v=1$ and $v=2$, $J=1-0$ maser variability in evolved stars. Eleven years of short spaced monitoring*', *Astron. Astrophys.*, **424**, 145.
- Pardo, J. R., Cernicharo, J., Goicoechea, J. R., Guélin, M., & Asensio Ramos, A. 2007, '*Molecular line survey of CRL 618 from 80 to 276 GHz and complete model*', *Astrophys. J.*, **661**, 250.
- Pegg, D. J. 2004, '*Structure and dynamics of negative ions*', *Rep. Prog. Phys.*, **67**, 857.
- Pelló, R., Schaerer, D., Richard, J., Le Borgne, J.-F., & Kneib, J.-P. 2004, '*ISAAC/VLT observations of a lensed galaxy at $z=10.0$* ', *Astron. Astrophys.*, **416**, L35.
- Penzias, A. A. & Wilson, R. W. 1965, '*A measurement of excess antenna temperature at 4080 Mc/s*', *Astrophys. J.*, **142**, 419.
- Perault, M., Omont, A., Simon, G., et al. 1996, '*First ISOCAM images of the Milky Way*', *Astron. Astrophys.*, **315**, L165.
- Perlmutter, S., Aldering, G., Goldhaber, G., et al. 1999, '*Measurements of Ω and Λ from 42 high-redshift supernovae*', *Astrophys. J.*, **517**, 565.
- Petrie, S. 1996, '*Novel pathways to CN^- within interstellar clouds and circumstellar envelopes: implications for IS and CS chemistry*', *MNRAS*, **281**, 137.
- Petrie, S. & Herbst, E. 1996, '*Some interstellar reactions involving electrons and neutral species: attachment and isomerization*', *Astrophys. J.*, **491**, 210.
- Petrie, S. 1999, '*Metal-containing molecules: some new candidates for interstellar detection*', *MNRAS*, **302**, 482.
- Petrie, S., Kagi, E., & Kawaguchi, K. 2003, '*Has MgCCCN been detected within the envelope of IRC +10216?*', *MNRAS*, **343**, 209.
- Petuchowski, S., J., Dwek, E., Allen, J. E., & Nuth III, J. A. 1989, '*CO formation in the metal-rich ejecta of SN 1987A*', *Astrophys. J.*, **342**, 406.
- Pijpers, F. P. & Habing, H. J. 1989, '*Driving the stellar wind of AGB stars by acoustic waves; exploration of a simple model*', *Astron. Astrophys.*, **215**, 334.
- Pirronello, V., Liyong Shen, C. L., & Vidali, G. 1997, '*Laboratory synthesis of molecular hydrogen on surfaces of astrophysical interest*', *Astrophys. J. Lett.*, **475**, L69.
- Pottasch, S. R. 1984, '*Planetary nebulae: a study of the late stages of stellar evolution*', Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht, Holland.
- Prasad, S. S. & Tarafdar, S. P. 1983, '*UV radiation field inside dense clouds: its possible existence and chemical implications*', *Astrophys. J.*, **267**, 603.
- Pratap, P., Dickens, J. E., Snell, R. L., Miralles, M. P., Bergin, E. A., Irvine, W. M., & Schloerb, F. P. 1997, '*A study of the physics and chemistry of TMC-1*', *Astrophys. J.*, **486**, 862.
- Quan, D., Herbst, E., Millar, T. J., Hassel, G. E., Lin, S. Y., Guo, H., Honvault, P., & Xie, D. 2008, '*New theoretical results concerning the interstellar abundance of molecular oxygen*', *Astrophys. J.*, **681**, 1318.
- Quintana-Lacaci, G., Bujarrabal, V., Castro-Carrizo, A., & Alcolea, J. 2007, '*The chemical composition of the circumstellar envelopes around yellow hypergiant stars*', *Astron. Astrophys.*, **471**, 551.
- Ramstedt, S., Schöier, F. L., Olofsson, H., & Lundgren, A. A. 2008, '*On the reliability of mass-loss-rate estimates for AGB stars*', *Astron. Astrophys.*, **487**, 645.
- Rank, D. M., Townes, C. H., & Welch, W. J. 1971, '*Interstellar molecules and dense clouds*', *Astrophys. J.*, **174**, 1083.

- Rasmusen, B., Fletcher, I. R., Brocks, J. J., & Kilburn, M. R. 2008, 'Reassessing the first appearance of eukaryotes and cyanobacteria', *Nature*, **455**, 1101.
- Raulin, F. 2008, 'Astrobiology and habitability of Titan', *Space Sci. Rev.*, **135**, 37.
- Raymonda, J. W., Muenter, J. S., & Klemperer, W. A. 1970, 'Electric dipole moment of SiO and GeO', *J. Chem. Phys.*, **52**, 3458.
- Reber, G. 1944, 'Cosmic static', *Astrophys. J.*, **100**, 279.
- Reipurth, B & Bally, J. 2001, 'Herbig-Haro flows: probes of early stellar evolution', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **39**, 403.
- Remijan, A. J., Hollis, J. M., Snyder, L. E., Jewell, P. R., & Lovas, F. J. 2006, 'Methyltriacetylene (CH_3C_6H) toward TMC-1: the largest detected symmetric top', *Astrophys. J. Lett.*, **643**, L37.
- Remijan, A. J., Hollis, J. M., Lovas, F. J., Cordiner, M. A., Millar, T. J., Markwick-Kemper, A. J., & Jewell, P. R. 2007, 'Detection of C_8H^- and comparison with C_8H toward IRC +10216', *Astrophys. J. Lett.*, **664**, L47.
- Rickard, L. J., Palmer, P., Morris, M., Zuckerman, B., & Turner, B. E. 1975, 'Detection of extragalactic carbon monoxide at millimeter wavelengths', *Astrophys. J. Lett.*, **199**, L75.
- Ridgway, S. T., Hall, D. N. B., Wojslaw, R. S., Kleinmann, S. G., Weinberger, D. A. 1976a, 'Circumstellar acetylene in the infrared spectrum of IRC +10216', *Nature*, **264**, 345.
- Ridgway, S. T., Wallace, L., & Smith, G. R. 1976b, 'The 800-1200 inverse centimeter absorption spectrum of Jupiter', *Astrophys. J.*, **207**, 1002.
- Ridgway, S. T. & Keady, J. J. 1988, 'The IRC +10216 circumstellar envelope. II. Spatial measurements of the dust', *Astrophys. J.*, **326**, 843.
- Riechers, D. A., Walter, F., Carilli, C. L., & Lewis, G. F. 2008, 'Imaging the molecular gas in a $z=3.9$ quasar host galaxy at 0.3" resolution: a central, sub-kiloparsec scale star formation reservoir in APM 08279+5255', *Astrophys. J.*, **690**, 463.
- Rienstra-Kiracofe, J. C., Tschumper, G. S., Schaefer, H. F., Nandi, S., & Ellison, G. B. 2002, 'Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations', *Chem. Rev.*, **102**, 231.
- Roberge, W. G., Jones, D., Lepp, S., & Dalgarno, A. 1991, 'Interstellar photodissociation and photoionization rates', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **77**, 287.
- Roberts, H., Herbst, E., & Millar, T. J. 2003, 'Enhanced deuterium fractionation in dense interstellar cores resulting from multiply deuterated H_3^+ ', *Astrophys. J. Lett.*, **591**, L41.
- Roueff, E., Herbst, E., Lis, D. C., & Phillips, T. G. 2007, 'The effect of an increased elemental D/H ratio on deuterium fractionation in the cold interstellar medium', *Astrophys. J. Lett.*, **661**, L159.
- Rowan-Robinson, M. & Harris, S. 1982, 'Radiative transfer in dust clouds - II. Circumstellar dust shells around early M giants and supergiants', *MNRAS*, **200**, 197.
- Russell, H. N. 1934, 'Molecules in the Sun and stars', *Astrophys. J.*, **79**, 317.
- Rybicki, G. B. & Lightman, A. P. 1979, 'Radiative processes in astrophysics', John Wiley & Sons Inc., New York, USA.
- Rybicki, G. B. & Hummer, D. G. 1991, 'An accelerated lambda iteration method for multilevel radiative transfer', *Astron. Astrophys.*, **245**, 171.
- Sagan, C., Reid Thompson, W., Carlson, R., Gurnett, D., & Hord, C. 1993, 'A search for life on Earth from the Galileo spacecraft', *Nature*, **365**, 715.
- Sahai, R., Wootten, A., & Clegg, R. E. S. 1984, 'SiS in circumstellar shells', *Astrophys. J.*, **284**, 144.

- Sahai, R., Trauger, J. T., Watson, A. M., et al. 1998, 'Imaging of the Egg Nebula (CRL 2688) with WFPC2/HST: a history of AGB/post-AGB giant branch mass loss', *Astrophys. J.*, **493**, 301.
- Sakai, N., Ikeda, M., Morita, M., Sakai, T., Takano, Y., Osamura, Y., & Yamamoto, S. 2007a, 'Production pathways of CCS and CCCS inferred from their ^{13}C isotopic species', *Astrophys. J.*, **663**, 1174.
- Sakai, N., Sakai, T., Osamura, Y., & Yamamoto, S. 2007b, 'Detection of C_6H^- toward the low-mass protostar IRAS 04368 +2557 in L1527', *Astrophys. J. Lett.*, **667**, L65.
- Sakai, N., Sakai, T., Hirota, T., & Yamamoto, S. 2008a, 'Abundant carbon-chain molecules toward the low-mass protostar IRAS 04368+2557 in L1527', *Astrophys. J.*, **672**, 371.
- Sakai, N., Sakai, T., & Yamamoto, S. 2008b, 'Tentative detection of C_4H^- toward the low-mass protostar IRAS 04368+2557 in L1527', *Astrophys. J. Lett.*, **673**, L71.
- Salama, F. 2008, 'PAHs in astronomy - a review', in *Organic Matter in Space*, Proc. IAU, **251**, 357.
- Salpeter, E. E. 1974, 'Nucleation and growth of dust grains', *Astrophys. J.*, **193**, 579.
- Sanders, D. B., Scoville, N. Z., & Soifer, B. T. 1991, 'Molecular gas in luminous infrared galaxies', *Astrophys. J.*, **370**, 158.
- Sanz, M. E., McCarthy, M. C., & Thaddeus, P. 2003, 'Rotational transitions of SO, SiO, and SiS excited by a discharge in a supersonic molecular beam: vibrational temperatures, Dunham coefficients, Born-Oppenheimer breakdown, and hyperfine structure', *J. Chem. Phys.*, **119**, 11715.
- Sarre, P. J. 1980, 'On the possible detection of negative ions in the interstellar medium', *J. Chimie Physique*, **77**, 769.
- Sarre, P. J. 2006, 'The diffuse interstellar bands: a major problem in astronomical spectroscopy', *J. Mol. Spectr.*, **238**, 1.
- Sauval, A. J. & Tatum, J. B. 1984, 'A set of partition functions and equilibrium constants for 300 diatomic molecules of astrophysical interest', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **56**, 193.
- Scherer, M., Havenith, M., Mauersberger, R., & Wilson, T. L. 1998, 'A search for $(\text{H}_2\text{O})_2$ in the Galaxy and toward comet Hale-Bopp', *Astron. Astrophys.*, **335**, 1070.
- Schilke, P., Walmsley, C. M., Pineau des Forêts, G., & Flower, D. R. 1997, 'SiO production in interstellar shocks', *Astron. Astrophys.*, **321**, 293.
- Schilke, P., Mehringer, D. M., & Menten, K. M. 2000, 'A submillimeter HCN laser in IRC +10216', *Astrophys. J. Lett.*, **528**, L37.
- Schilke, P. & Menten, K. M. 2003, 'Detection of a second, strong submillimeter HCN laser line toward carbon stars', *Astrophys. J.*, **583**, 446.
- Schmidt, M. 1963, ' $^{3}\text{C} 273$: a star-like object with large red-shift', *Nature*, **197**, 1040.
- Schöier, F. L. & Olofsson, H. 2001, 'Models of circumstellar molecular radio line emission. Mass loss for a sample of bright carbon stars', *Astron. Astrophys.*, **368**, 969.
- Schöier, F. L., Jørgensen, J. K., van Dishoeck, E. F., & Blake, G. A. 2002, 'Does IRAS 16293-2422 have a hot core? chemical inventory and abundance changes in its protostellar environment', *Astron. Astrophys.*, **390**, 1001.
- Schöier, F. L., Fong, D., Olofsson, H., Zhang, Q., & Patel, N. 2006a, 'The distribution of SiO in the circumstellar envelope around IRC +10216', *Astrophys. J.*, **649**, 965.
- Schöier, F. L., Olofsson, H., & Lundgren, A. A. 2006b, 'SiO in C-rich circumstellar envelopes of AGB stars: effects of non-LTE chemistry and grain adsorption', *Astron. Astrophys.*, **454**, 247.
- Schöier, F. L., Bast, J., Olofsson, H., & Lindqvist, M. 2007, 'The abundance of SiS in circumstellar envelopes around AGB stars', *Astron. Astrophys.*, **473**, 871.

- Scott, G. B. I., Fairley, D. A., Freeman, C. G., McEwan, M. J., & Anicich, V. G. 1999, '*CH reactions with atomic and molecular nitrogen: an experimental study*', *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1073.
- Scoville, N. Z. & Solomon, P. M. 1975, '*Molecular clouds in the Galaxy*', *Astrophys. J. Lett.*, **199**, L105.
- Selsis, F., Kaltenegger, L., & Paillet, J. 2008, '*Terrestrial exoplanets: diversity, habitability and characterization*', *Phys. Scripta*, **130**, 014032.
- Semaniak, J., Minaev, B. F., Derkach, A. M., et al. 2001, '*Dissociative recombination of HCNH⁺: absolute cross-sections and branching ratios*', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **135**, 275.
- Sheffer, Y., Rogers, M., Federman, S. R., Abel, N. P., Gredel, R., Lambert, D. L., & Shaw, G. 2008, '*Ultraviolet survey of CO and H₂ in diffuse molecular clouds: the reflection of two photochemistry regimes in abundance relationships*', [arXiv:0807.0940](https://arxiv.org/abs/0807.0940).
- Shnitko, I., Fulara, J., Batalov, A., Gillery, C., Masso, H., Rosmus, P., & Maier, J. P. 2006, '*³Σ⁻ - X³Σ⁻ Electronic transitions of linear C₆H⁺ and C₈H⁺ in neon matrixes*', *J. Phys. Chem. A*, **110**, 28825.
- Shu, F. H., Adams, F. C., & Lizano, S. 1987, '*Star formation in molecular clouds: observation and theory*', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **25**, 23.
- Shull, J. M. & Beckwith, S. 1982, '*Interstellar molecular hydrogen*', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **20**, 163.
- Sims, I. R. & Smith, I. W. M. 1988, '*Rate constants for the radical-radical reaction between CN and O₂ at temperatures down to 99 K*', *Chem. Phys. Lett.*, **151**, 481.
- Sims, I. R., Queffelec, J.-L., Travers, D., Rowe, B. R., Herbert, L. B., Karthäuser, J., & Smith, I. W. M. 1993, '*Rate constants for the reactions of CN with hydrocarbons at low and ultra-low temperatures*', *Chem. Phys. Lett.*, **211**, 461.
- Skinner, C. J., Meixner, M., Barlow, M. J., et al. 1997, '*The remarkable asymmetric outflow from the Cygnus Egg Nebula*', *Astron. Astrophys.*, **328**, 290.
- Skinner, C. J., Justtanont, K., Tielens, A. G. G. M., Betz, A. L., Boreiko, R. T., & Baas, F. 1999, '*Modelling the dust and gas outflows from IRC +10216 - I. Ground-based and airborne observations*', *MNRAS*, **302**, 293.
- Sloan, G. C., Little-Marenin, I. R., & Price, S. D. 1998, '*The carbon-rich dust sequence - Infrared spectral classification of carbon stars*', *Astron. J.*, **115**, 809.
- Smith, D. & Adams, N. G. 1979, '*Kinetics of ion-molecule reactions*', ed. P. Ausloos, NATO Advanced Study Institute Series, Series B, 40, 345.
- Smith, G. P., Sand, D. J., Egami, E., Stern, D., & Eisenhardt, P. R. 2006a, '*Optical and infrared nondetection of the z=10 galaxy behind Abell 1835*', *Astrophys. J.*, **636**, 575.
- Smith, I. W. M. 1980, '*Kinetics and dynamics of elementary gas reactions*', London, Butterworths.
- Smith, D., McIntosh, B. J., & Adams, N. G. 1989, '*A selected ion flow tube study of the reactions of the PH_n⁺ ions (n = 0 to 4) with several molecular gases at 300 K*', *J. Chem. Phys.*, **90**, 6213.
- Smith, I. W. M., Herbst, E., & Chang, Q., '*Rapid neutral-neutral reactions at low temperatures: a new network and first results for TMC-1*', *MNRAS*, **350**, 323.
- Smith, I. W. M. 2006, '*Reactions at very low temperatures: gas kinetics at a new frontier*', *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2842.
- Smith, I. W. M., Sage, A. M., Donahue, N. M., Herbst, E., & Quan, D. 2006b, '*The temperature-dependence of rapid low temperature reactions: experiment, understanding and prediction*', *Faraday Discuss.*, **133**, 137.
- Snell, R. L., Howe, J. E., Ashby, M. L. N., et al. 2000, '*Water abundance in molecular clouds cores*', *Astrophys. J. Lett.*, **539**, L101.
- Snow, T. P. & McCall, B. J. 2006, '*Diffuse atomic and molecular clouds*', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **44**, 367.

- Snow, T. P. & Bierbaum, V. M. 2008, 'Ion chemistry in the interstellar medium', *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **1**, 229.
- Snyder, L. E., Buhl, D., Zuckerman, B., & Palmer, P. 1969, 'Microwave detection of interstellar formaldehyde', *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 679.
- Snyder, L. E., Hollis, J. M., Jewell, P. R., Lovas, F. J., & Remijan, A. 2006, 'Confirmation of interstellar methylcyanodiacetylene (CH_3C_5N)', *Astrophys. J.*, **647**, 412.
- Sobolev, V. V. 1960, 'Moving Envelopes of Stars', Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts.
- Soker, N. & Harpaz, A. 1999, 'Stellar structure and mass loss on the upper asymptotic giant branch', *MNRAS*, **310**, 1158.
- Solomon, P., Jefferts, K. B., Penzias, A. A., & Wilson, R. W. 1971, 'Observations of CO at 2.6 millimeters from IRC +10216', *Astrophys. J. Lett.*, **163**, L53.
- Solomon, P. M. & Vanden Bout, P. A. 2005, 'Molecular gas at high redshift', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **43**, 677.
- Songaila, A., Cowie, L. L., Hogan, C. J., & Rugers, M. 1994, 'Deuterium abundance and background radiation temperature in high-redshift primordial clouds', *Nature*, **368**, 599.
- Spitzer Jr., L. & Tomasko, M. G. 1968, 'Heating of HI regions by energetic particles', *Astrophys. J.*, **152**, 971.
- Stark, R., Sandell, G., Beck, S. C., et al. 2004, 'Probing the early stages of low-mass star formation in LDN 1689N: dust and water in IRAS 16293-2422A, B, and E', *Astrophys. J.*, **608**, 341.
- Strom, K. M., Strom, S. E., Edwards, S., Cabrit, S., & Skrutskie, M. F. 1989, 'Circumstellar material associated with solar-type pre-main-sequence stars: a possible constraint on the timescale for planet building', *Astron. J.*, **97**, 1451.
- Strong, A. W., Moskalenko, I. V., & Ptuskin, V. S. 2007, 'Cosmic-ray propagation and interactions in the Galaxy', *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.*, **57**, 285.
- Su, T. & Chesnavich, W. J. 1982, 'Parametrization of the ion-polar molecule collision rate constant by trajectory calculations', *J. Chem. Phys.*, **76**, 5183.
- Suh, K.-W. 2000, 'Optical properties of the carbon dust grains in the envelopes around asymptotic giant branch stars', *MNRAS*, **315**, 740.
- Swain, M. R., Vasisht, G., & Tinetti, G. 2008, 'The presence of methane in the atmosphere of an extrasolar planet', *Nature*, **452**, 329.
- Swings, P. & Rosenfeld, L. 1937, 'Considerations regarding interstellar molecules', *Astrophys. J.*, **86**, 483.
- Takano, S., Masuda, A., Hirahara, Y., et al. 1998, 'Observations of ^{13}C isotopomers of HC_3N and HC_5N in TMC-1: evidence for isotopic fractionation', *Astron. Astrophys.*, **329**, 1156.
- Talbi, D. 2005, 'An extensive ab initio study of the Si + C_2H_2 and Si + C_2H_4 reactions in relation to the silicon astrochemistry', *Chem. Phys.*, **313**, 17.
- Tarrago, G., Lacome, N., Lévy, A., Guelachvili, G., Bézard, B., & Drossart, P. 1992, 'Phosphine spectrum at 4-5 μm : analysis and line-by-line simulation of $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$, $2\nu_4$, ν_1 , and ν_3 bands', *J. Mol. Spectr.*, **154**, 30.
- Tejero, J. 1991, 'Modelos de equilibrio termodinámico aplicados a envolturas circumstelares de estrellas evolucionadas', Tesina de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid.
- Tenenbaum, E. D., Apponi, A. J., Ziurys, L. M., Agúndez, M., Cernicharo, J., Pardo, J. R., & Guélin, M. 2006, 'Detection of C_3O in IRC +10216: oxygen-carbon chain chemistry in the outer envelope', *Astrophys. J. Lett.*, **649**, L17.
- Tenenbaum, E. D., Woolf, N. J., & Ziurys, L. M. 2007, 'Identification of phosphorus monoxide ($X^2\Pi_r$) in VY Canis Majoris: detection of the first P-O bond in space', *Astrophys. J. Lett.*, **666**, L29.

- Tenenbaum, E. D. & Ziurys, L. M. 2008, 'A search for phosphine in circumstellar envelopes: PH_3 in IRC +10216 and CRL 2688?', *Astrophys. J. Lett.*, **680**, L121.
- Terzieva, R. & Herbst, E. 2000, 'Radiative electron attachment to small linear carbon clusters and its significance for the chemistry of diffuse interstellar clouds', *Int. J. Mass Spectrom.*, **201**, 135.
- Teyssier, D., Hernández, R., Bujarrabal, V., Yoshida, H., & Phillips, T. G. 2006, 'CO line emission from circumstellar envelopes', *Astron. Astrophys.*, **450**, 167.
- Thaddeus, P. 1972, 'The short-wavelength spectrum of the microwave background', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **10**, 305.
- Thaddeus, P. 1977, 'Molecular clouds', in *Star Formation*, ed. T. de Jong & A. Maeder (Dordrecht: Reidel), 37.
- Thaddeus, P., Cummins, S. E., & Linke, R. A. 1984, 'Identification of the SiCC radical toward IRC +10216: the first molecular ring in an astronomical source', *Astrophys. J.*, **283**, L45.
- Thaddeus, P. & McCarthy, M. C. 2001, 'Carbon chains and rings in the laboratory and in space', *Spectrochimica Acta Part A*, **57**, 757.
- Thaddeus, P., Gottlieb, C. A., Gupta, H., Brünken, S., McCarthy, M. C., Agúndez, M., Guélin, M., & Cernicharo, J. 2008, 'Laboratory and astronomical detection of the negative molecular ion C_3N^- ', *Astrophys. J.*, **677**, 1132.
- Thorne, L. R., Anicich, V. G., & Huntress, W. T. 1983, 'An ICR study of ion-molecule reactions of PH_n^+ ions', *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 162.
- Thorwirth, S., Müller, H. S. P., & Winnewisser, G. 2000, 'The millimeter- and submillimeter-wave spectrum of HC_3N in the ground and vibrationally excited states', *J. Mol. Spectr.*, **204**, 133.
- Thronson Jr., H. A., Latter, W. B., Black, J. H., Bally, J., & Hacking, P. 1987, 'Properties of evolved mass-losing stars in the Milky Way and variations in the interstellar dust composition', *Astrophys. J.*, **322**, 770.
- Tielens, A. G. G. M. & Allamandola, L. J. 1987, 'Composition, structure, and chemistry of interstellar dust', in *Interstellar Processes*, ed. D. J. Hollenbach & H. A. Thronson Jr. (Reidel Publishing Company, Dordrecht), 397.
- Tielens, A. G. G. M. 2008, 'Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **46**, 289.
- Tinetti, G., Vidal-Madjar, A., Liang, M.-C., et al. 2007, 'Water vapour in the atmosphere of a transiting extrasolar planet', *Nature*, **448**, 169.
- Tipping, R. H. & Chackerian Jr., C. 1981, 'Vibration-rotation intensities of SiO ', *J. Mol. Spectr.*, **88**, 352.
- Tobola, R., Kłos, J., Lique, F., Chałasiński, G., & Alexander, M. H. 2007, 'Rotational excitation and de-excitation of PN molecules by He atoms', *Astron. Astrophys.*, **468**, 1123.
- Townes, C. H. 1977, 'Interstellar molecules', *The Observatory*, **97**, 52.
- Truong-Bach, Graham, D., & Nguyen-Q-Rieu 1988, 'Observations of NH_3 , HC_5N , and HC_7N toward AFGL 2688', *Astron. Astrophys.*, **199**, 291.
- Truong-Bach, Graham, D., & Nguyen-Q-Rieu 1993, ' HC_9N from the envelopes of IRC +10216 and CRL 2688', *Astron. Astrophys.*, **277**, 133.
- Tsuji, T. 1973, 'Molecular abundances in stellar atmospheres II', *Astron. Astrophys.*, **23**, 411.
- Tsuji, T., Ohnaka, K., Aoki, W., & Yamamura, I. 1997, 'Warm molecular envelope of M giants and Miras: a new molecule forming region unmasked by the ISO SWS', *Astron. Astrophys.*, **320**, L1.
- Tucker, K. D., Kutner, M. L., & Thaddeus, P. 1974, 'The ethynyl radical C_2H - A new interstellar molecule', *Astrophys. J. Lett.*, **193**, L115.
- Turner, B. E. 1987, 'Detection of vibrationally excited SiS in IRC +10216', *Astron. Astrophys.*, **183**, L23.

- Turner, B. E. & Bally, J. 1987, '*Detection of interstellar PN: the first identified phosphorus compound in the interstellar medium*', *Astrophys. J. Lett.*, **321**, L75.
- Turner, B. E., Tsuji, T., Bally, J., Guélin, M., & Cernicharo, J. 1990, '*Phosphorus in the dense interstellar medium*', *Astrophys. J.*, **365**, 569.
- Turner, B. E. 1991a, '*A molecular line survey of Sagittarius B2 and Orion-KL from 70 to 115 GHz. II. Analysis of the data*', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **76**, 617.
- Turner, B. E. 1991b, '*Observations and chemistry of interstellar refractory elements*', *Astrophys. J.*, **376**, 573.
- Turner, B. E. 1994, '*Interstellar SO⁺*', *Astrophys. J.*, **430**, 727.
- Turner, B. E., Steimle, T. C., & Meerts, L. 1994, '*Detection of sodium cyanide (NaCN) in IRC +10216*', *Astrophys. J. Lett.*, **426**, L97.
- Tuthill, P. G., Monnier, J. D., Danchi, W. C., & Lopez, B. 2000, '*Smoke signals from IRC +10216- I. Milliarcsecond proper motions of the dust*', *Astrophys. J.*, **543**, 284.
- Tyler, J. K. 1964, '*Microwave spectrum of methinophosphide, HCP*', *J. Chem. Phys.*, **40**, 1170.
- Usero, A., García-Burillo, S., Fuente, A., Martín-Pintado, J., & Rodríguez-Fernández, N. J. 2004, '*Molecular gas chemistry in AGN. I. The IRAM 30 m survey of NGC 1068*', *Astron. Astrophys.*, **419**, 897.
- van der Tak, F. F. S., Black, J. H., Schöier, F. L., Jansen, D. J., & van Dishoeck, E. F. 2007, '*A computer program for fast non-LTE analysis of interstellar line spectra*', *Astron. Astrophys.*, **468**, 627.
- van Dishoeck, E. F. & Black, J. H. 1986,, '*Comprehensive models of diffuse interstellar clouds: physical conditions and molecular abundances*', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **62**, 109.
- van Dishoeck, E. F. 1998,, '*Photodissociation and photoionization processes*', in *Rate Coefficients in Astrochemistry*, ed. T. J. Millar & D. A. Williams (Kluwer: Dordrecht), 49.
- van Dishoeck, E. F. & Blake, G. A. 1998,, '*Chemical evolution of star-forming regions*', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **36**, 317.
- van Dishoeck, E. F., Wright, C. M., Cernicharo, J., González-Alfonso, E., de Graauw, T., Helmich, F. P., & Vandenbussche, B. 1998,, '*The ISO-SWS 2.4-4.5.2 micron spectrum toward Orion IRC2*', *Astrophys. J. Lett.*, **502**, L173.
- van Dishoeck, E. F. 2006,, '*Chemistry in low-mass protostellar and protoplanetary regions*', *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 12249.
- van Dishoeck, E. F., Jonkheid, B., & van Hemert, M. C. 2006, '*Photoprocesses in protoplanetary disks*', *Faraday Discuss.*, **133**, 231.
- van Dishoeck, E. F. 2008,, '*Organic matter in space - an overview*', in *Organic Matter in Space*, Proc. IAU, **251**, 3.
- van Wachem, R. & Dymanus, A. 1967, '*Radio-frequency spectra of KF and KCl by the molecular-beam electric-resonance method*', *J. Chem. Phys.*, **46**, 3749.
- van Zadelhoff, G.-J., Dullemond, C. P., van der Tak, F. F. S., et al. 2002, '*Numerical methods for non-LTE line radiative transfer: performance and convergence characteristics*', *Astron. Astrophys.*, **395**, 373.
- van Zeggeren, F. & Storey, S. H. 1970, '*The computation of chemical equilibria*', (Cambridge: Cambridge University Press).
- Vastel, C., Phillips, T. G., & Yoshida, H. 2004, '*Detection of D₂H⁺ in the dense interstellar medium*', *Astrophys. J. Lett.*, **606**, L127.
- Verner, E., Bruhweiler, F., Nielsen, K. E., Gull, T. R., Vieira Kober, G., & Corcoran, M. 2005, '*Discovery of CH and OH in the -513 km s⁻¹ ejecta of η Carinae*', *Astrophys. J.*, **629**, 1034.

- Vincent, L. F. M., Spielfiedel, A., & Lique, F. 2007, 'Rotational excitation of SiS molecules by collisions with He atoms', *Astron. Astrophys.*, **472**, 1037.
- Visscher, C., Lodders, K., & Fegley Jr., B. 2006, 'Atmospheric chemistry in giant planets, brown dwarfs, and low-mass dwarfs stars. II. Sulfur and phosphorus', *Astrophys. J.*, **648**, 1181.
- Wainscoat, R. J., Cohen, M., Volk, K., Walker, H. J., & Schwartz, D. E. 1992, 'A model of the 8-25 micron point source infrared sky', *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **83**, 111.
- Wakelam, V., Herbst, E., & Selsis, F. 2006, 'The effect of uncertainties on chemical models of dark clouds', *Astron. Astrophys.*, **451**, 551.
- Wakelam, V. & Herbst, E. 2008, 'Polycyclic aromatic hydrocarbons in dense cloud chemistry', *Astrophys. J.*, **680**, 371.
- Wallerstein, G., Iben Jr., I., Parker, P., et al. 1997, 'Synthesis of the elements in stars: forty years of progress', *Rev. Modern Phys.*, **69**, 995.
- Wallerstein, G. & Knapp, G. R. 1998, 'Carbon stars', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **36**, 369.
- Walmsley, C. M. & Ungerechts, H. 1983, 'Ammonia as a molecular cloud thermometer', *Astron. Astrophys.*, **122**, 164.
- Walter, F., Bertoldi, F., Carilli, C., et al. 2003, 'Molecular gas in the host galaxy of a quasar at redshift $z=6.42$ ', *Nature*, **424**, 406.
- Watson, W. D. 1973, 'The rate of formation of interstellar molecule by ion-molecule reactions', *Astrophys. J. Lett.*, **183**, L17.
- Watson, W. D. 1976, 'Interstellar molecule reactions', *Rev. Modern Phys.*, **48**, 513.
- Weinreb, S., Barrett, A. H., Meeks, M. L., & Henry, J. C. 1963, 'Radio observations of OH in the interstellar medium', *Nature*, **200**, 829.
- Weigelt, G., Balega, Y., Blöcker, T., Fleischer, A. J., Osterbart, R., & Winters, J. M. 1998, '76 mas speckle-masking interferometry of IRC +10216 with the SAO 6 m telescope: evidence for a clumpy shell structure', *Astron. Astrophys.*, **333**, L51.
- Weigelt, G., Balega, Y. Y., Blöcker, T., Hofmann, K.-H., Men'shchikov, A. B., & Winters, J. M. 2002, 'Bispectrum speckle interferometry of IRC +10216: the dynamic evolution of the innermost circumstellar environment from 1995 to 2001', *Astron. Astrophys.*, **392**, 131.
- Weisstein, E. W. 1996, 'Millimeter/submillimeter Fourier transform spectroscopy of Jovian planet atmospheres', PhD Thesis, California Institute of Technology.
- Whipple, F. L. 1950, 'A comet model. I. The acceleration of comet Encke', *Astrophys. J.*, **111**, 375.
- Whitelock, P., Menzies, J., Feast, M., Marang, F., Carter, B., Roberts, G., Catchpole, R., & Chapman, J. 1994, 'High-mass-loss AGB stars in the South Galactic Cap', *MNRAS*, **267**, 711.
- Wildt, R. 1939, 'Negative ions of hydrogen and the opacity of stellar atmospheres', *Astrophys. J.*, **90**, 611.
- Willacy, K. & Cherchneff, I. 1998, 'Silicon and sulfur chemistry in the inner wind of IRC +10216', *Astron. Astrophys.*, **330**, 676.
- Willacy, K. & Langer, W. D. 2000, 'The importance of photoprocessing in protoplanetary disks', *Astrophys. J.*, **544**, 903.
- Willacy, K. 2004, 'A chemical route to the formation of water in the circumstellar envelopes around carbon-rich asymptotic giant branch stars: Fischer-Tropsch catalysis', *Astrophys. J. Lett.*, **600**, L87.
- Williams, D. A. 1998, 'Introductory lecture: frontiers of astrochemistry', *Faraday Discuss.*, **109**, 1.
- Williams, D. A. 2003, 'Large molecules in space?', *Astron. Geophys.*, **44**, 6.15.

- Willner, S. P., Puetter, R. C., Russell, R. W., & Soifer, B. T. 1979, 'Unidentified infrared spectral features', *Astrophys. Space Science*, **65**, 95.
- Willson, L. A. & Hill, S. J. 1979, 'Shock wave interpretation of emission lines in long period variable stars. II. Periodicity and mass loss', *Astrophys. J.*, **228**, 854.
- Willson, L. A. 2000, 'Mass loss from cool stars: impact on the evolution of stars and stellar populations', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **38**, 573.
- Wilson, R. W., Jefferts, K. B., & Penzias, A. A. 1970, 'Carbon monoxide in the Orion Nebula', *Astrophys. J. Lett.*, **161**, L43.
- Wilson, R. W., Solomon, P. M., Penzias, A. A., & Jefferts, K. B. 1971, 'Millimeter observations of CO, CN, and CS emission from IRC +10216', *Astrophys. J. Lett.*, **169**, L35.
- Wilson, T. L. & Elbaz, D. 2006, 'ESA-ESO working groups: the Herschel-ALMA synergies', [arXiv:astro-ph/0609311](https://arxiv.org/abs/astro-ph/0609311).
- Winnewiser, G. & Cook, R. L. 1968, 'The dipole moment of carbon monosulfide', *J. Mol. Spectr.*, **28**, 266.
- Winnewiser, G. 1975, 'Interstellar molecules in the Galaxy', *Naturwissenschaften*, **62**, 200.
- Winnewiser, G. & Walmsley, C. M. 1978, 'The detection of HC₅N and HC₇N in IRC +10216', *Astron. Astrophys.*, **70**, L37.
- Winnewiser, G. & Herbst, E. 1993, 'Interstellar molecules', *Rep. Prog. Phys.*, **56**, 1209.
- Winters, J. M., Dominik, C., & Sedlmayr, E. 1994, 'Theoretical spectra of circumstellar dust shells around carbon-rich asymptotic giant branch stars', *Astron. Astrophys.*, **288**, 255.
- Wlodek, S. & Bohme, D. K. 1988, 'Gas-phase reactions of Si⁺ with ammonia and the amines (CH₃)_xNH_{3-x} (x=1-3): possible ion-molecule reactions pathways toward SiH, SiCH, SiNH, SiCH₃, SiNCH₃, and H₂SiNH', *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2396.
- Woitke, P., Krüger, D., & Sedlmayr, E. 1996, 'On the gas temperature in the shocked circumstellar envelopes of pulsating stars', *Astron. Astrophys.*, **311**, 927.
- Wood, P. R. 1990, 'Pulsation and evolution of Mira variables', in *From Miras to Planetary Nebulae: which path to stellar evolution?*, ed. M. O. Mennessier & A. Omont (Montpellier: Editions Frontières), 67.
- Woodall, J., Agúndez, M., Markwick-Kemper, A. J., & Millar, T. J. 2007, 'The UMIST database for astrochemistry 2006', *Astron. Astrophys.*, **466**, 1197.
- Woodin, R. L., Foster, M. S., & Beauchamp, J. L. 1980, 'Ion cyclotron resonance studies of radiative and dissociative electron attachment processes at low pressures', *J. Chem. Phys.*, **72**, 4223.
- Woods, R. C., Dixon, T. A., Saykally, R. J., & Szanto, P. G. 1975, 'Laboratory microwave spectrum of HCO⁺', *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1269.
- Woon, D. E. 1995, 'A correlated ab initio study of linear carbon-chain radicals C_nH' (n = 2-7), *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 45.
- Woosley, S. E., Heger, A., & Weaver, T. A. 2002, 'The evolution and explosion of massive stars', *Rev. Modern Phys.*, **74**, 1015.
- Wyse, F. C., Manson, E. L., & Gordy, W. 1972, 'Millimeter wave rotational spectrum and molecular constants of ³¹P¹⁴N', *J. Chem. Phys.*, **57**, 1106.
- Yamamoto, S., Saito, S., Guélin, M., Cernicharo, J., Suzuki, H., & Ohishi, M. 1987, 'Laboratory microwave spectroscopy of the vibrational satellites for the ν₇ and 2ν₇ states of C₄H and their astronomical identification', *Astrophys. J. Lett.*, **323**, L149.
- Yamamura, I., de Jong, T., Onaka, T., Cami, J., & Waters, L. B. F. M. 1999, 'Detection of warm SO₂ gas in oxygen-rich AGB stars', *Astron. Astrophys.*, **341**, L9.

- Young, K., Serabyn, G., Phillips, T. G., Knapp, G. R., Güsten, R., & Schulz, A. 1992, 'The multiple molecular winds of CRL 2688', *Astrophys. J.*, **385**, 265.
- Young, K. H., Hunter, T. R., Wilner, D. J., et al. 2004, 'Submillimeter array observations of CS $J=14-13$ emission from the evolved star IRC +10216', *Astrophys. J. Lett.*, **616**, L51.
- Yu, H-t., Zhao, Y-l., Kan, W., & Fu, H-g. 2006, 'A theoretical study on the radical-neutral reaction mechanism of carbon monophosphide, CP, with acetylene, C_2H_2 ', *J. Mol. Struct.: Theochem*, **772**, 45.
- Zabarnick, S., Fleming, J. W., & Lin, M. C. 1991, 'Direct measurement of the rate constants for the reactions of CH and CD with HCN and DCN', *Chem. Phys.*, **150**, 109.
- Zhang, Y., Kwok, S., & Dinh-V-Trung 2008, 'A spectral line survey of NGC 7027 at millimeter wavelengths', *Astrophys. J.*, **678**, 328.
- Zhang, Y., Kwok, S., & Dinh-V-Trung 2009a, 'A molecular line survey of the highly evolved carbon star CIT 6', *Astrophys. J.*, **691**, 1660.
- Zhang, Y., Kwok, S., & Nakashima, J. 2009b, 'A molecular line survey of the extreme carbon star CRL 3068 at millimeter wavelengths', [arXiv:0905.1774](https://arxiv.org/abs/0905.1774).
- Ziurys, L. M. 1987, 'Detection of interstellar PN: the first phosphorus-bearing species observed in molecular clouds', *Astrophys. J. Lett.*, **321**, L81.
- Ziurys, L. M. 2006, 'The chemistry in circumstellar envelopes of evolved stars: following the origin of the elements to the origin of life', *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **103**, 12274.
- Ziurys, L. M., Milam, S. N., Apponi, A. J., & Woolf, N. J. 2007, 'Chemical complexity in the winds of the oxygen-rich supergiant star VY Canis Majoris', *Nature*, **447**, 1094.
- Ziurys, L. M. 2008,, 'Organic chemistry in circumstellar envelopes: setting the stage for prebiotic synthesis', in *Organic Matter in Space*, *Proc. IAU*, **251**, 147.
- Ziurys, L. M., Tenenbaum, E. D., Pulliam, R. L., Woolf, N. J., & Milam, S. N. 2009,, 'Carbon chemistry in the envelope of VY Canis Majoris: implications for oxygen-rich evolved stars', *Astrophys. J.*, **695**, 1604.
- Zuckerman, B., Morris, M., Palmer, P., & Turner, B. E. 1972, 'Observations of CS, HCN, U89.2, and U90.7 in NGC 2264', *Astrophys. J. Lett.*, **173**, L125.
- Zuckerman, B. & Palmer, P. 1974, 'Radio radiation from interstellar molecules', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **12**, 279.
- Zuckerman, B. 1980, 'Envelopes around late-type giant stars', *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **18**, 263.
- Zuckerman, B. & Dyck, H. M. 1989, 'Outflow velocities from carbon stars', *Astron. Astrophys.*, **209**, 119.

Lista de Figuras

1.1	Antena usada por Jansky y muestra de ondas de origen extraterrestre	10
1.2	Transmisión atmosférica	11
1.3	Diagrama densidad-temperatura en el medio interestelar	15
1.4	Mapa de la Vía Láctea en CO $J=1-0$	16
1.5	Esquema de la evolución del Universo	22
1.6	Masa molecular vs. tasa de formación estelar en EMGs	23
1.7	Galaxia de Andromeda (M 31)	24
1.8	Abundancias moleculares en nubes difusas	27
1.9	Nubes oscuras en la región de Taurus	28
1.10	Esquema de una región de formación estelar	31
1.11	Imagen y esquema de un disco protoplanetario	35
1.12	Esquema de una región de fotodisociación (PDR)	37
1.13	Espectro visible-IR cercano de La Tierra tomado por la sonda <i>Mars Express</i>	39
1.14	Esquema con las diferentes áreas que estudia la Astrofísica Molecular	46
2.1	Diagrama Hertzsprung-Russell	51
2.2	Estructura de pulsos térmicos en estrellas TP-AGB	53
2.3	Espectro típico de una estrella AGB con (y sin) envoltura circunestelar	56
2.4	Velocidad de expansión y tasa de pérdida de masa en AGBs	60
2.5	Atmósfera pulsante de una estrella variable de tipo Mira	65
2.6	Gigante roja vs. envoltura circunestelar	68
2.7	Esquema de una envoltura circunestelar de una estrella AGB	69
2.8	Esquema de geometría plano-paralela vs. esférica	77
2.9	Observaciones en el infrarrojo de IRC +10216 realizadas en los años 60	83
2.10	Imágenes en las bandas V y K del polvo en IRC +10216	88
2.11	Mapas interferométricos de la emisión molecular en IRC +10216	90
2.12	Formación de cianopoliinos en IRC +10216	92
3.1	Abundancias en equilibrio químico para $C/O < 1$ y $C/O > 1$	104
3.2	Esquema de la energía en reacciones con y sin barrera de activación	107
3.3	Abundancias en un recipiente con hidrógeno sometido a una expansión	110
3.4	Espectro del campo de radiación interestelar en el rango UV	120
3.5	Abundancias para un modelo químico de una nube oscura	127
3.6	Abundancias para modelos químicos de envolturas circunestelares	130
4.1	Transiciones radiativas y colisionales entre dos niveles	136
4.2	Esquema de propagación de rayos según el formalismo LVG en simetría esférica	141
4.3	Esquema de aplicación del formalismo LVG en una envoltura circunestelar con capas	144
4.4	Esquema de trazado de rayos en una envoltura circunestelar con capas	146
4.5	Esquema de una fuente astronómica observada con el haz principal de un telescopio	148
4.6	Perfiles de línea típicos en envolturas circunestelares en expansión	149
5.1	Barridos espectrales de IRC +10216 a λ 3, 2, y 1.3 mm	154
5.2	Espectro entre 82.65 y 83.3 GHz de IRC +10216	158

5.3	Diagramas de temperatura de rotación para HC ₅ N, SiC ₂ , y orto H ₂ C ₄	165
5.4	Perfiles radiales de densidad, temperatura, y velocidad de expansión	169
5.5	Líneas de rotación de CS y SiO observadas en IRC +10216	175
5.6	Abundancias de CS, SiO, y SiS a lo largo de la envoltura de IRC +10216	177
5.7	Líneas de rotación de SiS observadas en IRC +10216	181
5.8	Líneas de rotación de NaCl, KCl, AlCl, y AlF observadas en IRC +10216	184
5.9	Abundancias de NaCl, KCl, AlCl, y AlF a lo largo de la envoltura de IRC +10216	185
5.10	Relaciones T_{ex}/T_k en función del radio para diversas transiciones de halogenuros metálicos en la envoltura de IRC +10216	186
5.11	Abundancias en la envoltura externa de IRC +10216 según el modelo químico	189
5.12	Comparación entre columnas de densidad calculadas y observadas para las moléculas formadas en la envoltura externa de IRC +10216	192
5.13	Líneas de rotación de HC ₃ N, C ₃ N, y C ₄ H observadas en IRC +10216	203
6.1	Abundancias elementales en el Sol y en una muestra biológica	208
6.2	Abundancias en equilibrio químico de especies con P en la atmósfera de estrellas AGB	213
6.3	Líneas de HCP y PH ₃ observadas en IRC +10216 con el telescopio IRAM 30-m	216
6.4	Observaciones y modelo de las líneas $J=1-0$ y $J=3-2$ de PH ₃ en IRC+10216	222
6.5	Abundancias de especies con fósforo en la envoltura de IRC +10216	223
6.6	Observaciones y modelo de las líneas de HCP y CP en IRC+10216	225
6.7	Líneas y perfiles de abundancia de PN en IRC +10216	227
7.1	Esquema con los niveles de energía de una especie neutra y un anión	236
7.2	Líneas de C ₄ H ⁻ , C ₃ N ⁻ , y C ₅ N ⁻ observadas en IRC +10216 con el telescopio IRAM 30-m	241
7.3	Diagramas de temperatura de rotación para C ₄ H, C ₆ H, C ₃ N, C ₅ N, y sus aniones en IRC +10216	247
7.4	Abundancias de radicales C _n H, C _n N y sus aniones en la envoltura de IRC +10216	253
7.5	Transiciones $J=9-8$ y $J=10-9$ de C ₄ H ⁻ observadas en L1527	257
7.6	Relaciones de abundancias anión:neutro en varias fuentes astronómicas	260
8.1	Abundancias de cadenas carbonadas en IRC +10216 y en TMC-1	268
8.2	Abundancias moleculares en IRC +10216 y otras estrellas evolucionadas ricas en carbono	270

Lista de Tablas

1.1	Moléculas detectadas en el medio interestelar y circunestelar	18
1.2	Moléculas más abundantes en atmósferas planetarias del Sistema Solar	38
1.3	Abundancias moleculares en cometas	41
2.1	Estimaciones de los parámetros de IRC +10216	86
3.1	Reacciones neutro-neutro estudiadas con la técnica CRESU	116
3.2	Abundancias iniciales para los modelos químicos de CSEs	129
5.1	Temperaturas de rotación y columnas de densidad en IRC +10216 – I.	162
5.2	Temperaturas de rotación y columnas de densidad en IRC +10216 – II.	163
5.3	Temperaturas de rotación y columnas de densidad en IRC +10216 – III.	164
5.4	Parámetros de IRC +10216	167
5.5	Abundancias derivadas para moléculas formadas en la envoltura interna	178
5.6	Abundancias relativas a H ₂ en $r = 10^{15}$ cm para la envoltura circunestelar de IRC +10216	188
5.7	Columnas de densidad según el modelo químico en la envoltura de IRC +10216 .	191
6.1	Parámetros de línea de HCP y PH ₃ (+ SiS $v=4$)	217
6.2	Especies con fósforo incluidas en el modelo químico	220
6.3	Abundancias de compuestos con fósforo en la envoltura de IRC +10216	230
7.1	Parámetros de línea de C ₄ H ⁻ , C ₃ N ⁻ , y C ₅ N ⁻ en IRC +10216	242
7.2	Constantes cinéticas de reacciones de captura electrónica vía asociación radiativa	254
7.3	Parámetros de línea de C ₄ H ⁻ y C ₄ H en L1527	258
7.4	Relaciones de abundancias anión:neutro en varias fuentes astronómicas	259
8.1	Moléculas detectadas en la envoltura de IRC +10216	265