

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ASTRONOMIA

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Interestelares

Autor: Marcelo Borges Fernandes

Orientador: Heloísa Maria Boechat-Roberty

Projeto de Final de Curso para a obtenção do título de Astrônomo

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Interestelares

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar aos meus pais, minha irmã e a Renata, pelo apoio, amor e carinho constante.

Também agradeço à minha orientadora, Heloisa M. Boechat-Roberty, por acreditar nesse projeto e por sua paciência.

Desejo agradecer também à professora Encarnación Gonzalez pela força em alguns momentos difíceis da minha vida acadêmica.

Aos meus três amigos Marcos, Fabiano e Daniel.

À todos os meus colegas de graduação e funcionários do Observatório do Valongo, principalmente o pessoal da biblioteca, por terem tornado a minha estada tão agradável.

“Aqui ninguém mais ficará depois do Sol
no final será o que eu não sei, mas será
tudo de mais, nem o bem, nem o mal
só o brilho calmo desta luz
o planeta calma será Terra
o planeta sonho será Terra
e lá no fim daquele mar
a minha estrela vai se apagar, como brilhou
fogo solto no caos
aqui também é bom lugar de se viver
bom lugar será o que não sei, mas será
algo a fazer, bem melhor que a canção
mais bonita que alguém lembrar
a harmonia será Terra
a dissonância será bela
e lá no fim daquele azul
os meus acordes vão terminar
não haverá outro som pelo ar
o planeta sonho será Terra
a dissonância será bela
e lá no fim daquele mar
a minha estrela vai se apagar
como brilhou, fogo solto no caos”

“Planeta Sonho” de Flávio Venturini

Resumo:

Visando contribuir para a compreensão das causas da origem do pico de 2175 Å (5.7 eV) da curva de extinção interestelar, utilizamos a técnica de impacto de elétrons obtendo espectros de perda de energia para três moléculas de hidrocarbonetos aromáticos: benzeno, naftaleno e antraceno. De posse desses espectros, notamos a presença de transições eletrônicas na região do UVV, que sugerem uma possível responsabilidade dessas moléculas por essa banda de absorção. Sendo assim, após o tratamento destes, obtivemos parâmetros espectroscópicos de interesse astrofísico, como seções de choque elásticas absolutas, seções de choque inelásticas e forças do oscilador generalizadas para essas transições eletrônicas.

Palavras-chave: meio interestelar, moléculas, seção de choque, força do oscilador

Abstract:

To understand the causes of the origin of the broad bump centered at 2175 Å (5.7 eV) in the interstellar extinction curve, the electron energy-loss spectroscopy technique was utilized in order to obtain energy-loss spectra for three types of aromatic hydrocarbon molecules: benzene, naphthalene and anthracene. The observed electronic transitions at ultraviolet region can be contributing for the absorption peak. Spectroscopy parameters of astrophysical interest as the absolute elastic differential cross sections, generalized oscillator strengths and absolute inelastic cross sections for these electronic transitions were determined.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	1
ÍNDICE DE FIGURAS.....	2
ÍNDICE DE TABELAS.....	4
INTRODUÇÃO.....	5
CAPÍTULO 1 - Moléculas Interestelares.....	6
1.1 - Nuvens Moleculares.....	6
1.2 - Radio-Observação das Moléculas Interestelares.....	7
CAPÍTULO 2 - Extinção Interestelar.....	10
2.1 - Curva de Extinção Interestelar.....	10
2.2 - O Pico de 2175 Å.....	11
CAPÍTULO 3 - Os Hidrocarbonetos Aromáticos.....	13
3.1 - Onde estão os Hidrocarbonetos Aromáticos.....	14
3.2 - Os PAHs e a Extinção Interestelar.....	16
CAPÍTULO 4 - Medidas em Laboratório.....	18
4.1 - Técnica de Espectroscopia por Impacto de Elétrons.....	18
4.2 - Aquisição de Dados.....	19
4.3 - Tratamento de Dados.....	22
4.3.1 - Correção de Background.....	22
4.3.2 - Obtenção dos Parâmetros Espectroscópicos.....	22
CAPÍTULO 5 - Benzeno.....	26
CAPÍTULO 6 - Naftaleno.....	33
CAPÍTULO 7 - Antraceno.....	40
CONCLUSÃO.....	49
BIBLIOGRAFIA.....	52
ANEXO.....	57

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Curva de extinção interestelar na região do UV obtida por Savage e Mathis (1979), onde aparece em destaque o pico de 2175 Å.....	12
Figura 3.1 - Exemplos de PAHs.....	17
Figura 4.1 - Diagrama do Espectrometro eletrônico existente no LIE (IQ/UFRJ), onde D é o discriminador, C é o circuito do detetor, P é o pré-amplificador e A é o amplificador.....	21
Figura 5.1 - Espectro de perda de energia do Benzeno no ângulo de espalhamento de 2°.....	26
Figura 5.2 - Variação angular dos espectros de perda de energia do Benzeno (para mostrar melhor essa variação, não aparece o pico elástico). Vemos os espectros em 2°, 3° e 4°.....	27
Figura 5.3 - Gráfico da força do oscilador generalizada (F.O.G.), para a soma das duas transições eletrônicas, $^1E_{1u} + ^1B_{1u} \leftarrow ^1A_{1g}$, do Benzeno em função transferência de momento ao quadrado (K^2).....	29
Figura 5.4 - Gráfico da seção de choque diferencial da soma das transições eletrônicas, $^1E_{1u} + ^1B_{1u} \leftarrow ^1A_{1g}$, do Benzeno em função do ângulo de espalhamento.....	31
Figura 5.5 - Gráfico da seção de choque diferencial elástica do Benzeno em função do ângulo de espalhamento.....	32
Figura 6.1 - Espectro de perda de energia do Naftaleno no ângulo de espalhamento de 1°.....	33
Figura 6.2 - Variação angular dos espectros de perda de energia do Naftaleno (para mostrar melhor essa variação, não aparece o pico elástico). Vemos os espectros 1°, 2° e 3°.....	34
Figura 6.3 - Gráfico da força do oscilador generalizada (F.O.G.), para a transição eletrônica, $^1B_{2u} \leftarrow ^1A_{1g}$, do Naftaleno em função transferência de momento ao quadrado (K^2).....	36
Figura 6.4 - Gráfico da seção de choque diferencial da transição eletrônica, $^1B_{2u} \leftarrow ^1A_{1g}$, do Naftaleno em função do ângulo de espalhamento.....	38

Figura 6.5 - Gráfico da seção de choque diferencial elástica do Naftaleno em função do ângulo de espalhamento.....	39
Figura 7.1 - Espectro de perda de energia do Antraceno no ângulo de espalhamento de 2°	41
Figura 7.2 - Variação angular dos espectros de perda de energia do Antraceno (para mostrar melhor essa variação, não aparece o pico elástico). Vemos os espectros em 2°, 4° e 6°.....	42
Figura 7.3 - Gráfico da força do oscilador generalizada (F.O.G.), para a transição eletrônica, $^1B_{3u} \leftarrow ^1A_g$, do Antraceno em função transferência de momento ao quadrado (K^2).....	44
Figura 7.4 - Gráfico da seção de choque diferencial da transição eletrônica, $^1B_{3u} \leftarrow ^1A_g$ do Antraceno em função do ângulo de espalhamento.....	46
Figura 7.5 - Gráfico da seção de choque diferencial elástica do Antraceno em função do ângulo de espalhamento.....	48
Figura C.1 - Gráfico onde é mostrada a comparação entre as seções de choque elásticas do benzeno, naftaleno e antraceno.....	50
Figura C.2 - Gráfico da curva de extinção interestelar na região do UV obtida por Savage e Mathis (1979), onde aparecem o pico de 2175 Å e as transições eletrônicas do benzeno, naftaleno e antraceno.....	51

Índice de Tabelas

Tabela 3.1- Abundância típica de diferentes moléculas interestelares expressa como o número de átomos da molécula versus o número total de núcleos de hidrogênio, nas regiões onde foram observadas (Léger et al 1989).....	15
Tabela 5.1 - Força do oscilador generalizada para a transição eletrônica ${}^1E_{1u} + {}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_g$ como uma função de K^2 para a molécula do Benzeno normalizada pela força do oscilador óptica.....	28
Tabela 5.2 - Seção de choque diferencial para a soma das transições eletrônicas ${}^1E_{1u} + {}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_g$ do Benzeno como uma função do ângulo de espalhamento....	30
Tabela 5.3 - Seção de choque diferencial elástica do Benzeno como uma função do ângulo de espalhamento.....	30
Tabela 6.1 - Força do oscilador generalizada para a transição eletrônica ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$ como uma função de K^2 para a molécula do Naftaleno normalizada pela força do oscilador óptica.....	35
Tabela 6.2 - Seção de choque diferencial da transição eletrônica ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$ do Naftaleno como uma função do ângulo de espalhamento.....	37
Tabela 6.3 - Seção de choque diferencial elástica do Naftaleno como uma função do ângulo de espalhamento.....	37
Tabela 7.1 - Força do oscilador generalizada para a transição ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$ como uma função de K^2 para a molécula do Antraceno normalizada pela força do oscilador óptica (Ferguson et al 1957).....	43
Tabela 7.2 - Seção de choque diferencial da transição eletrônica, ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$ do Antraceno como uma função do ângulo de espalhamento.....	45
Tabela 7.3 - Seção de choque diferencial elástica do Antraceno como uma função do ângulo de espalhamento.....	47

Introdução

A composição do meio interestelar é uma questão que ainda não foi completamente respondida, e uma das ferramentas utilizadas para a sua compreensão é a análise da extinção da luz das estrelas pela matéria interestelar em todas as regiões do espectro eletromagnético. Nas regiões do ultravioleta e raios X a radiação vinda do espaço é absorvida pela atmosfera terrestre e portanto, somente com o advento dos satélites, foi possível estender a curva de extinção interestelar até essas faixas espectrais, permitindo assim conhecer o comportamento da mesma (Ryter 1996).

Na região do ultravioleta a curva de extinção mostra uma banda larga centrada em 2175 Å. Foi sugerido (Stecher 1969; Gilra 1971; Wickramasinghe e Nandy 1971; Boulanger et al 1984 e Joblin 1992), a hipótese de que a responsabilidade por essa banda era devido a presença no meio interestelar de moléculas de Hidrocarbonetos Aromáticos e de grãos de grafite.

Motivados por esta hipótese, resolvemos estudar em laboratório alguns hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, naftaleno e antraceno) na região do ultravioleta, utilizando a técnica de espectroscopia por impacto de elétrons. Obtivemos então, espectros de perda de energia de elétrons, que em pequenos ângulos de espalhamento se assemelham aos espectros de fotoabsorção.

Através da análise e tratamento desses espectros, determinamos parâmetros espectroscópicos de interesse astrofísico, como seções de choque elástica e seções de choque inelástica, além das forças do oscilador generalizadas para determinadas transições eletrônicas que possam sugerir uma possível contribuição para a origem do pico de 2175 Å.

Capítulo 1

Moléculas Interestelares

Desde a sua origem, o homem se sente fascinado pelos mistérios do céu. Até o início desse século, seja à olho nú ou com telescópios, distinguíam-se basicamente os objetos do sistema planetário, as estrelas e o meio entre elas, que era considerado um grande vazio. Com o avanço da espectroscopia, observou-se que o meio interestelar na realidade não era um vazio, mas sim um verdadeiro caldeirão químico, com centenas de espécies atômicas e moleculares.

A matéria interestelar é composta por Hidrogênio (H) e Hélio (He) além de Carbono (C), Nitrogênio (N), Oxigênio (O) e elementos mais pesados, formados nos vários estágios da vida das estrelas e depois de ejetados no espaço dando origem às moléculas e partículas sólidas ou grãos.

O átomo de H é o elemento mais abundante, encontrando-se organizado em nuvens como as Regiões de HI e as Regiões de HII, quando está ionizado. Normalmente associada a uma região de HII está uma imensa nuvem molecular.

1.1 - Nuvens Moleculares

As nuvens moleculares, também conhecidas como nuvens escuras (dark clouds), estão vastamente distribuídas na Via Láctea (Kaifu 1990). Nas imagens obtidas, elas aparecem como silhuetas negras contra a luz das estrelas de fundo, como a Nuvem de Orion. Como outros exemplos, temos: M17, W49, W51, ρ Oph e Sgr B2 (Wilson e Walmsley, 1989).

Através da análise espectral dessas nuvens, determinou-se que elas são compostas de diversas espécies moleculares, sendo a maior parte H₂. Outro componente importante são os grãos de poeira (partículas com raio de aproximadamente 10^{-4} cm), que tem um papel fundamental, pois garantem a existência das moléculas, bloqueando a radiação estelar no ultravioleta (UV), que são nocivas à existência das ligações químicas. Isso garante a existência da própria nuvem molecular.

As nuvens moleculares também podem ser classificadas de acordo com a formação ou não de estrelas nas suas regiões centrais. Nas nuvens onde há intensa

formação estelar, a temperatura e a densidade são relativamente altas e podem ser caracterizadas por parâmetros físicos como: densidade de H_2 , $n(H_2) = 10^5$ a 10^6 cm^{-3} ; temperatura cinética, $T_K = 30$ a 100 K ; dimensão linear, $L = 1 \text{ pc}$ e massa, $M = 10^2$ a $10^3 M_\odot$ (Kaifu 1990). Já as nuvens onde a formação estelar não é ativa (chamadas de “calmas”) possuem parâmetros completamente diferentes: $n(H_2) = 10^3$ a 10^4 cm^{-3} ; $T_K = 10 \text{ K}$; $L = 1$ a 10 pc e $M = 10^2$ a $10^5 M_\odot$ (Kaifu 1990). Os parâmetros das nuvens “calmas” devem representar aproximadamente a natureza básica de todas as nuvens moleculares antes destas participarem do processo de formação estelar. Este processo caracteriza-se pela contração da nuvem, onde no seu núcleo formam-se uma ou mais estrelas, as quais possivelmente estarão associados sistemas planetários. O restante da nuvem, apesar de considerável, é ejetado para o espaço interestelar devido a atividade altamente energética associada à formação estelar. As estrelas recém formadas irão ionizar todo o gás circundante gerando as regiões de HII. As nuvens moleculares observadas têm idades estimadas em 10^7 a 10^8 anos (Kaifu 1990).

Depois de formadas, as estrelas evoluem por diferentes “caminhos”, em diferentes escalas de tempo, dependendo das suas massas. Uma atravessam a fase de gigante vermelha, outras de grande massa, evoluem para a explosão de uma supernova, entretanto em ambos os casos elas devolvem ao meio interestelar um material reciclado, que no futuro gerará novas nuvens, recomeçando todo o ciclo.

1.2 - Radio-Observação das Moléculas Interestelares

Nas nuvens moleculares, com o auxílio de rádio-telescópios, já foram identificadas aproximadamente 120 espécies de moléculas. Apesar dessa grande quantidade de espécies moleculares, a confirmação da existência destas, só foi obtida a partir da década de 60. Um histórico (Turner e Ziurys 1988) das descobertas é mostrado abaixo:

-1934 - Foram detectadas quatro bandas interestelares difusas (B.I.D.) no visível cuja a origem, segundo sugestão, era devido a moléculas. Um ano depois já somavam-se cerca de três dezenas.

-1937 - Swings propôs que as B.I.D. eram bandas de CO_2 ou possivelmente de CH, OH, NH, CN e C_2 interestelar.

- 1937 até 1941 - As primeiras descobertas de moléculas interestelares foram feitas no Monte Wilson, onde identificaram bandas de CH^+ , CH e CN, responsáveis pelo espectro de absorção na região 4230-4300 Å. Nesta época questionava-se se as moléculas eram interestelares ou circunstelares.

-1951 - Bates e Spitzer concluíram que a formação de moléculas no espaço, mesmo as diatômicas, era lenta e que os processos de destruição pela radiação UV era mais rápida causando dúvidas sobre a existência das moléculas interestelares.

-1963 - Iniciaram as radio-observações de moléculas interestelares com a detecção do OH e depois NH_3 (1968), o H_2O e H_2CO (1969).

-Finalmente, no final da década de 60, chegou-se a conclusão que a densidade de gás interestelar era alta o bastante para sintetizar as consideráveis abundâncias de moléculas complexas e a poeira interestelar garantia a proteção dos raios UV (Turner e Ziurys 1988).

Resumidamente temos abaixo, parte das moléculas já identificadas atualmente e as respectivas nuvens onde foram detectadas:

a) CO , NH_3 , HC_3N , HC_5N , C_2H , CH_3CN , HCN, HNC, SO e SO_2 foram detectadas em nuvens moleculares pequenas, como Taurus, L134, L183 e ρ Oph (Turner e Ziurys 1988).

b) As mesmas espécies do item a, além do HCO^+ , N_2H^+ , SiO, SiS, H_2CO , CS, CH_3OH e $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$ entre outras, chegando a quase 80 espécies, foram detectadas em nuvens moleculares gigantes ($M \geq 10^3 M_\odot$), como Ori KL, Ceph A, S 140, S 255, M 17, Ori B, NGC 2264, NGC 2071, NGC 6334 e Sgr B2 (Gottlieb et al 1979, Loren e Mundy 1984).

Já foram detectadas também a presença de moléculas simples como o CH, CH^+ , C_2 , CN, C_3H_2 , além de H_2CO , OH, CO, entre outras, nas nuvens difusas ($\rho < 10^2 \text{ cm}^{-3}$), como ξ Oph, χ Per e α Cam (Magnani et al 1985), apesar dessas nuvens serem basicamente atômicas.

Além disso encontramos moléculas presentes também nas envoltórias de estrelas evoluídas ricas em C (Henkel et al 1983) ou O, que geralmente contêm poeira e gás. Nas envoltórias ricas em O, foram observadas linhas de emissão moleculares devido à óxidos (os mais comuns são os de magnésio, zircônio, alumínio, fósforo, potássio e titânio) e à silicatos (isto é, moléculas contendo silício e oxigênio) (Turner e Ziurys 1988). Existe a hipótese de que algumas emissões de estrelas carbonadas e de nuvens difusas no infravermelho (IV) (entre 3.3 e 11.3 μm) sejam devidas a modos de vibração das ligações de C-H e C-C em uma grande variedade de cadeias moleculares (Molster 1996). Os hidrocarbonetos aromáticos são as moléculas que melhor se ajustaram aos espectros observados. Essas moléculas, como são o alvo principal do nosso trabalho, serão melhor vistas nas seções sub-seqüentes.

É interessante notar que a maioria das moléculas, têm sido identificadas através das bandas rotacionais observadas em micro-ondas. Entre as moléculas detectadas a maioria são orgânicas (possuem carbono), alimentando a hipótese de que moléculas orgânicas complexas vindas do espaço em núcleos de cometas e em meteoritos, teriam originado ou impulsionado a vida na Terra. As moléculas inorgânicas (sem carbono) já identificadas, não são complexas, como por exemplo, o silano (SiH_4) que é a maior e tem só 5 átomos. Além disso muitas espécies moleculares são comuns na Terra como H_2O e HCOOH . Entretanto, muitas moléculas como alguns radicais livres e íons moleculares, só foram identificados depois de sintetizados em laboratório (Verschuur 1992). Ainda hoje, existem algumas B.I.D. que não foram identificadas.

Capítulo 2

A Extinção Interestelar

Para determinar a composição química do meio interestelar, temos que usar métodos indiretos, como analisar os efeitos provocados por esse meio na observação da radiação estelar. A interação dos fótons com as várias espécies atômicas, iônicas e moleculares ali existentes, gera absorções, reemissões e espalhamentos dos fótons, produzindo a extinção interestelar.

Torna-se importante a determinação da extinção da luz das estrelas em todas as faixas do espectro eletromagnético. Nas regiões do UV e dos raios X, devido a absorção da radiação vinda do espaço pela atmosfera, esta só foi obtida com o advento dos satélites (Ryter 1996).

2.1 - Curva de Extinção Interestelar

Através dos satélites, OAO-2 (Orbiting Astronomical Observatory 2), TD-1, ANS (Astronomical Netherlands Satellite) e Copernicus, foram obtidas curvas de extinção para várias estrelas, onde percebeu-se a presença de características comuns permitindo a obtenção de uma curva média da extinção interestelar na região do UV (Savage e Mathis 1979).

A curva mostra o comportamento de $E(\lambda - V)/E(B - V)$ em função de $\lambda^{-1}(\mu\text{m}^{-1})$, onde $E(\lambda - V)$ é a extinção em magnitudes entre um dado λ e a banda V do sistema UBV e $E(B - V)$ é o excesso de cor em magnitudes (Figura 2.1).

Segundo Krelowski e Papaj (1992), esta curva foi obtida para uma pequena amostra de estrelas próximas, não podendo ser considerada válida para a Galáxia. Sendo assim, através de uma amostra de 1000 objetos, alguns muito distantes, obtiveram uma curva de extinção galáctica média, que difere da obtida por Savage e Mathis (1979) especialmente no UV distante. Entretanto, ambas apresentam uma característica marcante em comum, o pico de 2175 Å.

2.2 - O Pico de 2175 Å

A presença de um pico de absorção centrado em 2175 Å ($4.6 \mu\text{m}^{-1}$ ou 5.7 eV) possuindo uma largura a meia altura de aproximadamente 480 Å ($1 \mu\text{m}^{-1}$) foi observada pela primeira vez, por Stecher, em 1965.

Nas curvas individuais obtidas para a maioria das fontes, notamos que a posição do pico é notavelmente constante, existindo variações em algumas regiões de apenas aproximadamente 70 Å. Como exemplo disso temos ξ Oph e ξ Per onde o pico está em 2105 Å (Bless e Savage 1972).

A origem do pico de 2175 Å tem sido discutida por Stecher (1969), Gilra (1971) e Wickramasinghe e Nandy (1971) que propuseram que o pico seria devido à pequenos grãos de grafite, Huffinan e Stapp (1971) que sugeriram que seria devido aos silicatos, Manning (1971) que propôs o quartz, Graham e Duley (1971) seriam os hidrocarbonetos sólidos e Hecht (1986) os grãos de carbono.

Foi sugerido finalmente que o pico de 2175 Å seria devido a pequenas partículas (Boulanger et al 1984) e por Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (Joblin 1992). A estrutura aromática dessas moléculas teria a estabilidade necessária para um longo tempo de vida no meio interestelar, permitindo a conversão de energia UV em bandas de emissão no IV pelo mecanismo de fluorescência (Léger e Puget 1984; Lee e Wdowiak 1993). Um estudo mais completo dos PAHs e a obtenção de dados para a comprovação dessa hipótese é o alvo do nosso trabalho, como veremos a diante.

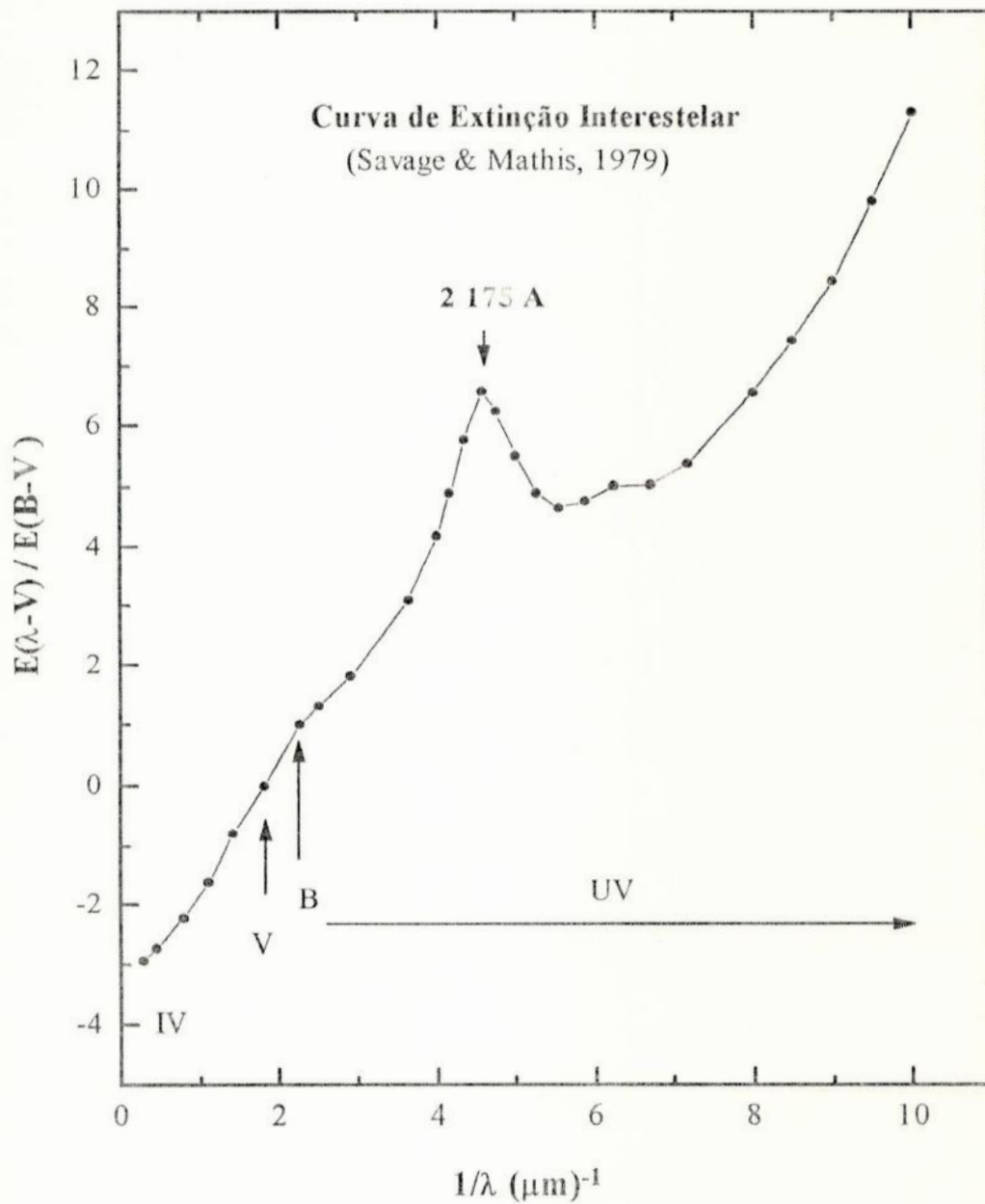


Figura 2.1 - Curva de extinção interestelar na região do UV obtida por Savage e Mathis (1979), onde aparece em destaque o pico de 2175 Å.

Capítulo 3

Os Hidrocarbonetos Aromáticos

Em 1825 o então jovem Michael Faraday fez uma descoberta que deu início a um novo ramo da química. Ele descobriu um novo hidrocarboneto (composto orgânico formado exclusivamente por carbono e hidrogênio) contendo seis átomos de carbono e seis átomos de hidrogênio, denominado de Benzeno. Essa molécula tornou-se o protótipo de uma nova classe de moléculas, os hidrocarbonetos aromáticos.

Uma das características do Benzeno (reconhecida em 1865 pelo químico alemão August Kekulé) é o arranjo dos seus átomos de carbono na forma de um anel hexagonal, o anel benzênico. Os 6 átomos de carbono e os 6 de hidrogênio estão num mesmo plano, existindo entre o C e o H uma ligação covalente simples e entre os átomos de carbono uma alternância de ligações covalentes simples e duplas. No caso das ligações covalentes duplas, os dois pares de elétrons possuem características diferentes. A 1ª ligação se chama σ (sigma), elétrons σ , e está no mesmo plano dos átomos, já a 2ª ligação se chama π (pi), elétrons π .

O agrupamento de anéis benzênicos formam os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs, sigla em inglês mais comumente usada), que vão desde o naftaleno com dois anéis, até outros que possuem dezenas de anéis. Na Figura 3.1, são mostrados alguns exemplos de PAHs e o benzeno.

Em 1931, o químico alemão Erich Hückel propôs que a estabilidade dos aromáticos seria devida ao número de elétrons π dentro da molécula. Existiriam números mágicos de elétrons π e esses seriam 2, 6, 10, 14, etc. Se a molécula possuisse um número de elétrons π diferente dos mágicos ela seria instável. Em 1964, Michael Dewar calculou as energias das ligações covalentes existentes no anel benzênico. A quantidade de energia necessária para quebrar a cadeia molecular nos seus constituintes, seria a soma das suas energias das ligações vezes o número de ocorrências de cada umas delas. Esse valor é chamado de energia de atomização. Entretanto experimentalmente, para o Benzeno, Dewar obteve um valor para a energia de atomização maior do que a pura soma das energias de ligação existentes (Aihara 1992), indicando que o benzeno é mais estável do que o esperado.

3.1 - Onde estão os Hidrocarbonetos Aromáticos

A estabilidade dos aromáticos faz com que esses compostos sejam largamente utilizados na indústria. Nós podemos encontrá-los nos componentes primários de tintas, em solventes e reagentes, ajudando na fabricação de fibras sintéticas, resinas e corantes. Além disso na queima de combustíveis a base de hidrocarbonetos, como a gasolina, há a produção de vários componentes aromáticos. Eles são encontrados nos resíduos da combustão (fuligem e fumaça) e são altamente tóxicos. Entre os hidrocarbonetos aromáticos já encontrados nesses resíduos temos: o Benzeno, o Naftaleno (2 anéis), o Antraceno (3 anéis), o Coroneno (7 anéis) e o Ovaleno (10 anéis).

O mais interessante, além desse contato frequente no nosso cotidiano, é que Alain Léger e Jean Loup Puget (1984), propuseram que as bandas de emissão desconhecidas observadas no infravermelho (3.3, 6.2, 7.7, 8.6, e 11.3 μm) no meio interestelar eram na verdade devido aos "PAHs". Estes compostos já vinham sendo motivo de estudo desde 1973, quando foram observados pela primeira vez no meio interestelar.

Através das emissões no infravermelho, calcula-se que PAHs sejam as moléculas orgânicas mais abundantes do meio interestelar, detendo aproximadamente 18% de todo o carbono cósmico (Joblin 1992). A abundância de PAHs ocupa a terceira posição entre as moléculas interestelares já detectadas, superando em três ordens de magnitude moléculas que são facilmente observadas na rádio-astronomia, como HCN e H_2CO , como vemos na tabela 3.1. Os PAHs, além do Benzeno, já foram identificados nas seguintes regiões:

1) Nuvem de Órion:

- Orion Ridge, onde já foram identificados: pireno ($\text{C}_{16} \text{H}_{10}$) , coroneno ($\text{C}_{24} \text{H}_{12}$), ovaleno ($\text{C}_{32} \text{H}_{14}$) (Duley e Jones 1990);
- Orion Bar (M42 - Giard et al 1994A; Roche et al 1989) e Retângulo Vermelho (HD44179 - sistema com 2 estrelas A0 - Bregman et al 1993), onde os PAHs detectados possuem entre 15 e 20 átomos de C (Duley e Jones 1990);

- 2) **Nebulosas Planetárias** (Duley e Jones 1990; Molster et al 1996), como: NGC 7027 (a mais brilhante nebulosa planetária no IV -Sandford 1991), IRAS 21282+500 e BD+30 3639 (Bernard et al 1994);
- 3) **Nebulosas de Reflexão e Galáxias ativas** (Joblin et al 1992; Voit 1992);
- 4) **Meteoritos carbonáceos condritos** (ricos em C), como o de Murchison (Pering e Ponnamparuma 1971; Lee e Wdowiak 1993A; Kaiser e Roessler 1997), onde já foram identificados 14 espécies como: benzeno, naftaleno, antraceno, pireno, etc;
- 5) **Atmosfera de Júpiter e Titã** (Sagan et al 1967 e 1993), onde já foram detectados o benzeno e naftaleno;
- 6) **Partículas de poeira interplanetárias**, originárias do sistema solar primitivo, que entram na estratosfera (Allamandola et al 1987; Clemett et al 1993);
- 7) **Discos de poeira em torno de estrelas jovens da sequência principal**, como HD100546 (Waelkens et al 1996);
- 8) **No aglomerado de mais de 100 estrelas OB, M17** (Giard et al 1994);
- 9) **Estrelas do ramo assintótico das gigantes (AGB)** (Cherchneff et al 1992). Como por exemplo, IRAS05341+0852, que está deixando a AGB e se tornando uma nebulosa planetária (Geballe e van der Veen 1990).

Molécula	N_{AT} / N_H
H ₂	1
CO	2×10^{-4}
PAHs	5×10^{-5}
H ₂ CO	5×10^{-8}
NH ₃	5×10^{-8}
HCN	2×10^{-8}
HC ₉ N	10^{-9}

Tabela 3.1- Abundância típica de diferentes moléculas interestelares expressa como o número de átomos da molécula versus o número total de núcleos de hidrogênio, nas regiões onde foram observadas (Léger et al 1989).

Os PAHs quando estão próximas à intensas fontes de radiação, como Orion Ridge, são dissociadas. Entretanto como elas são continuamente observadas nessas regiões, deve haver um mecanismo de reposição (Duley e Jones 1990). Uma das principais fontes de reposição dessas moléculas no meio interestelar são as estrelas evoluídas ricas em C, onde é proposto que os PAHs sejam formados nas suas envoltórias (Frenklach e Feigelson 1989; Cherchneff et al 1992; Giard et al 1994). Também é sugerido que os PAHs possam ser diretamente formados nas nuvens interestelares (Giard et al 1994).

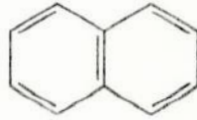
3.2 - Os PAHs e a Extinção Interestelar

Como vimos no capítulo anterior aos PAHs também foi atribuída a responsabilidade por bandas de absorção na curva de extinção interestelar no UV e no visível, principalmente o pico de 2175 Å (Van de Zwet e Allamandola 1985, Léger e d'Hendecourt 1985).

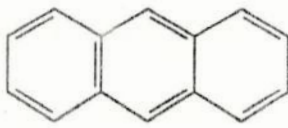
Afim de se confirmar essa responsabilidade, espectros de absorção foram então obtidos, em laboratório, para várias espécies de aromáticos (Joblin 1992). Entretanto cada molécula exibia um ou mais picos fortes perto do UV que não estavam presentes na curva de extinção, com isso fortaleceu-se a crença que uma mistura de PAHs garantiria uma absorção constante. Foram obtidos então, espectros para diferentes misturas (Joblin 1992) e em todos esses espectros aparecem uma forte banda em 2100 Å, que é muito similar ao pico de 2175 Å da curva de extinção interestelar. Essa similaridade sugere então, uma forte contribuição dos PAHs para a extinção interestelar, onde é calculado que eles sejam responsáveis por aproximadamente 70% da intensidade da banda de 2175 Å e por 45% no UV distante (Joblin 1992). O fato dos PAHs não serem os únicos responsáveis pela extinção no UV, não é surpresa, pois também é sugerido que os grãos de grafite também tenham um grau de responsabilidade.



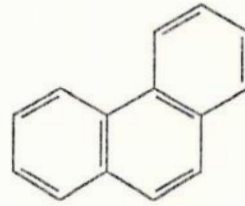
Benzeno (C₆ H₆)



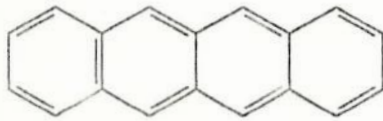
Naftaleno (C₁₀ H₈)



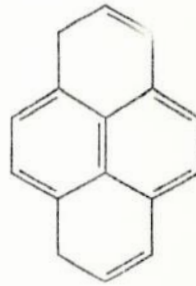
Antraceno (C₁₄ H₁₀)



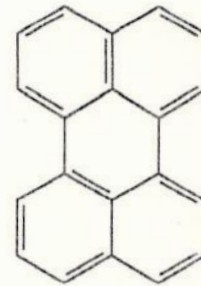
Fenantreno (C₁₄ H₁₀)



Criseno (C₁₈ H₁₂)



Pireno (C₁₆ H₁₀)



Perileno (C₂₀ H₁₂)



Coroneno (C₂₄ H₁₂)

Figura 3.1 - Benzeno e alguns exemplos de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons).

Capítulo 4

Medidas em Laboratório

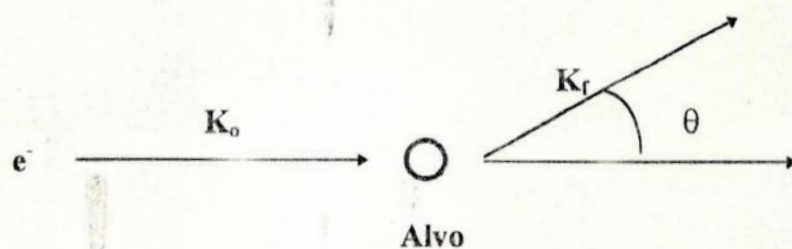
Motivação

Motivados pela hipótese de que os PAHs contribuem para o pico de 2175Å da curva de extinção interestelar, obtivemos espectros de perda de energia, utilizando a técnica de espectroscopia por impacto de elétrons, objetivando determinar parâmetros espectroscópicos, como seção de choque elástica, seção de choque inelástica e a força do oscilador de transições eletrônicas na região do UV, para o benzeno, naftaleno e antraceno,.

4.1 - Técnica de Espectroscopia por Impacto de Elétrons

A técnica de espectroscopia por impacto de elétrons (electron energy loss spectroscopy, E.E.L.S.) é uma poderosa ferramenta no estudo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas. Ela baseia-se na colisão de um feixe de elétrons com um feixe atômico ou molecular, cuja interação provoca excitações eletrônicas, vibracionais, rotacionais, além de promover ionizações.

Elétrons incidentes com energia E_o (e com momento K_o), transferem uma dada energia ΔE para o alvo e espalham-se com uma energia E (com momento K_f) = $E_o - \Delta E$, onde $\Delta E \geq 0$. Os elétrons espalhados, trazendo informações sobre a estrutura da molécula ou do átomo, são selecionados em energia por um analisador de velocidades de elétrons e então detectados por um multiplicador de elétrons. A varredura da energia selecionada pelo analisador, produz um espectro de perda de energia (intensidade contra perda de energia), que é uma função da energia de impacto E_o e do ângulo de espalhamento θ .



Onde:

K_0 momento inicial

K_f momento final

θ ângulo de espalhamento

$K = k_f - k_0$ momento transferido

É interessante notar, que para pequenos ângulos de espalhamento, os espectros de perda de energia são similares aos espectros de fotoabsorção, pois os elétrons se comportam como "pseudo-fótons". Sendo portanto muito úteis, pois podemos considerá-los como uma simulação da interação de fótons com átomos e moléculas, usando impacto de elétrons.

4.2 - Aquisição de Dados

O experimento foi realizado no Laboratório de Impacto de Elétrons (L.I.E.), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (U.F.R.J.).

Ele consiste de um espectrômetro (Boechat-Roberty et al 1991) que basicamente, possui uma câmara de vácuo, um canhão de elétrons, um sistema de injeção de amostras gasosas e líquidas e um forno para sólidos colocados a 90° em relação ao canhão de elétrons, conjunto de fendas, um analisador de velocidades de elétrons Filtro de Wien e um sistema de detecção convencional (Figura 4.1). Todo o sistema é blindado do campo magnético local usando três pares de bobinas de Helmholtz ortogonais, reduzindo o campo magnético local de 250 mGauss à aproximadamente 2mGauss no centro de espalhamento.

O analisador Filtro de Wien possui duas lentes zoom de três elementos (Boechat-Roberty e de Souza 1996). A primeira trás os elétrons espalhados para uma energia de passagem fixa e a segunda lente reacelera os elétrons para aumentar a eficiência de detecção. Os elétrons analisados em velocidade são detectados por um multiplicador de elétron (Spiraltron, Galileo Electro Optics). Os pulsos originados pelo detector são alimentados por um sistema eletrônico padrão (pré-amplificador, amplificador e discriminador) e são então transferidos para a memória de um microcomputador de 16 bits, que é também o responsável pela varredura das tensões nas lentes zoom.

Um mecanismo de precisão permite a determinação do ângulo de espalhamento com uma acurácia de até 0.02° .

A incertezas experimentais são estimadas da seguinte maneira. A incerteza estatística máxima foi de 3.5%, com no mínimo 2300 contagens acumuladas no pico de interesse para cada ângulo de espalhamento. Flutuações dentro do feixe primário e na pressão da amostra foram, da ordem de 1% e de 0.5% respectivamente. A fonte principal de erro é a limitada resolução angular, que depende do ângulo de espalhamento e do conjunto de fendas utilizado. A determinação da área do pico é também sujeita a um erro de 2%. A incerteza total δ , definida como $\delta = \left(\sum \delta_i^2 \right)^{\frac{1}{2}}$, é igual a aproximadamente 6% para pequenos ângulos e 4% para grandes ângulos de espalhamento.

Nas nossas medidas, a energia dos elétrons incidentes foi de 1keV. Os espectros de perda de energia foram obtidos na faixa de $1.75^\circ - 17.75^\circ$ para o Antraceno, $2^\circ - 13^\circ$ para o Benzeno e $1.25^\circ - 12.00^\circ$ para o naftaleno, com uma resolução em energia de 1.0 eV, determinado pela largura a meia altura máxima do pico elástico. Embora a resolução em energia possa em princípio ser melhorada, nós decidimos sacrificá-la para aumentar a intensidade. Todos os espectros foram obtidos usando as mesmas condições experimentais. A pressão residual é da ordem de 1.5×10^{-6} torr e a pressão de trabalho é da ordem de 4×10^{-5} torr.

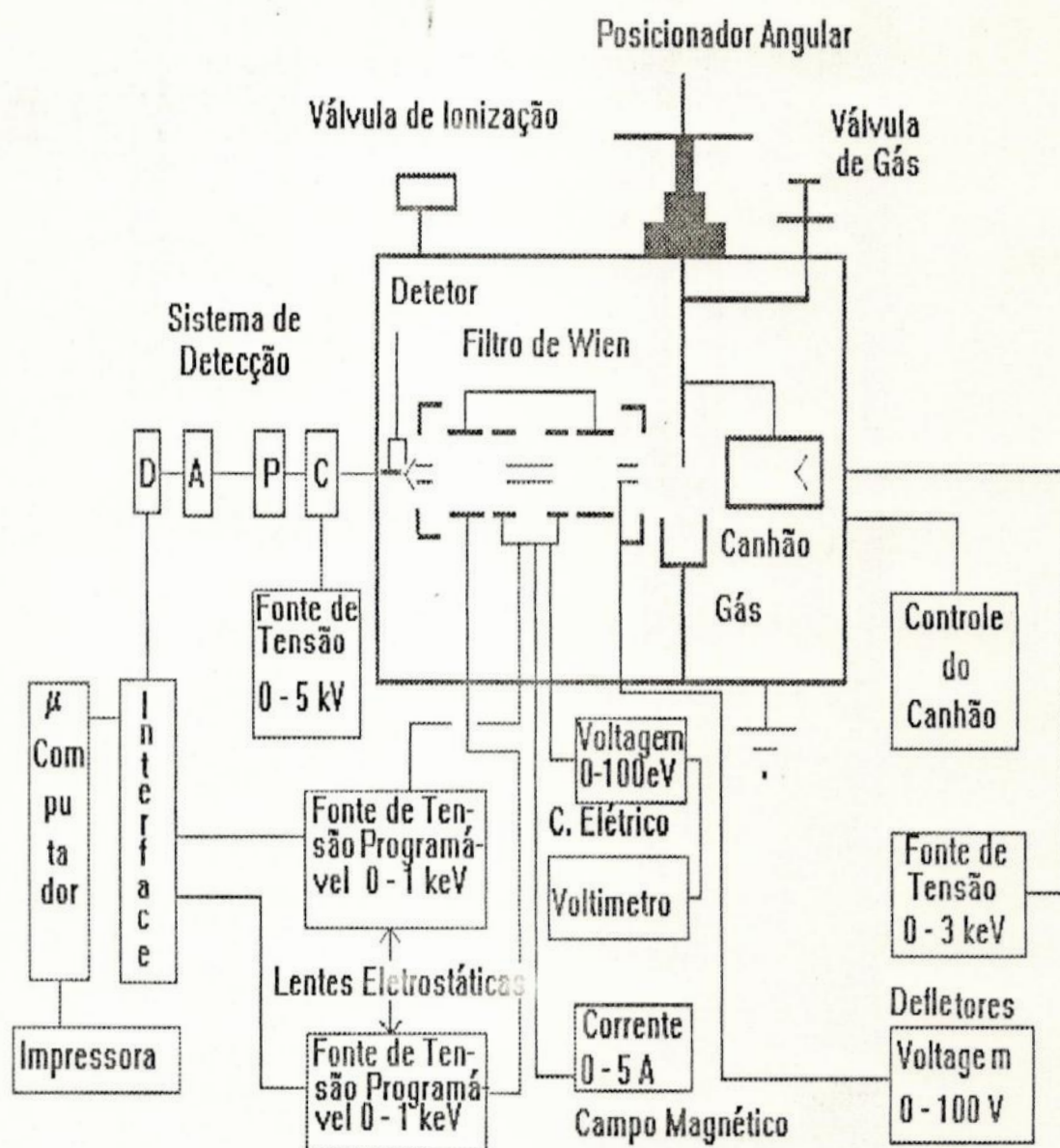


Figura 4.1 - Diagrama do Espectrometro eletrônico existente no LIE (IQ/UFRJ), onde D é o discriminador, C é o circuito do detetor, P é o pré-amplificador e A é o amplificador.

4.3 - Tratamento dos Dados

Os espectros de perda de energia foram submetidos ao tratamento computacional de desconvolução dos picos, objetivando a obtenção das áreas destes, utilizando-se um programa denominado GPIAP, desenvolvido especialmente para esse fim. Resumindo esse programa realiza:

- calibração em energia facilitando o posicionamento da transição em estudo;
- desconto do fundo sobre o qual aparecem os espectros pelo ajuste de um polinômio adequado;
- determinação de áreas através do ajuste de gaussianas.

4.3.1 - Correção do Background

O feixe de elétrons além de ser espalhado pelas moléculas do gás estudado, também é espalhado pelas paredes da câmara, fendas e pelo gás residual existente na sua trajetória, isto é, na vizinhança do volume de colisão. Esses elétrons espalhados adicionais, são detectados contribuindo para um aumento da intensidade do sinal e portanto devem ser descontados. Um valor médio da correção de fundo para ângulos de espalhamento entre 1.5° e 3° é de 7% e para ângulos maiores é menor que 1%.

4.3.2 - Obtenção dos Parâmetros Espectroscópicos

As seções de choque são proporcionais as áreas dos picos. Sendo assim, o procedimento completo adotado para se obter as seções de choque são os seguintes:

- 1) Para cada espectro em um dado ângulo de espalhamento, determinam-se as áreas dos picos elástico e inelástico.
- 2) Para cada ângulo de espalhamento existe uma razão fixa entre a área do pico elástico e a área do pico inelástico. Esse valor é obtido para todos os ângulos.

$$\frac{area_{elastica}(\theta)}{area_{inelastica}(\theta)} = razao(\theta) \quad (1)$$

3) A intensidade do sinal espalhado em geral diminui com o aumento do ângulo de espalhamento. Conseqüentemente, a estatística dos espectros de perda de energia em ângulos maiores piora, sendo necessário acumular mais vezes aumentando assim o número de varreduras (n) e o tempo de aquisição, a fim de podemos observar melhor a estatística (Boechat-Roberty 1990).

Uma vez calculadas as áreas elásticas, nós as dividimos pelo número de varreduras (n) e depois pela pressão (p) de cada espectro, obtendo a seção de choque elástica relativa ($SCDE_{REL}$) para cada ângulo de espalhamento.

4) A seção de choque inelástica relativa ($SCDI_{REL}$) para cada ângulo de espalhamento é então obtida dividindo a $SCDE_{REL}$ pela razão das áreas do pico elástico e inelástico (1). Então:

$$SCDI_{REL}(\theta) = \frac{SCDE_{REL}(\theta)}{Razão(\theta)} \quad (2)$$

5) Depois de obtidas as $SCDE_{REL}$ e a $SCDI_{REL}$, o próximo passo será calcularmos a força do oscilador generalizada relativa (FOG_{REL}) da transição estudada. Esta será obtida com o auxílio da equação na primeira aproximação de Born (Inokuti 1971):

$$FOG_{REL}(K) = \frac{\Delta E}{54.42} \left(\frac{|K_o|}{|K_f|} \right) |K|^2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{REL} \quad (3)$$

Onde:

ΔE = energia de excitação da transição

$d\sigma/d\Omega$ = seção de choque inelástica

$$K_o = \sqrt{\frac{2E_o}{27.21}}$$

$$K_f = \sqrt{\frac{2(E_o - \Delta E)}{27.21}} \quad (4)$$

$$K^2 = K_o^2 + K_f^2 - 2K_o K_f \cos(\theta)$$

6) Todos os parâmetros que determinamos, SCDE, SCDI e FOG são relativos. Nós temos então que normalizá-los para obtermos valores absolutos. Para normalizarmos pela FOO (obtida pela literatura) temos que extrapolar nossa curva da FOG_{REL} em função de K^2 e assim obtermos a FOO_{REL}. Usamos então, a Fórmula Universal para extrapolação proposta por A. Msezane and Sakmar (1994):

$$F_{extrap}(x, \theta) = \left[1 + \frac{x^2 - 1}{1 - x \cos \theta} \right] \quad (5)$$

onde $x = (1 - \Delta E / E_o)^{1/2}$. Para a região de pequenos K^2 e θ 's temos aproximadamente:

$$f_{on}(K) = -FOO * F_{EXTRAP} \quad (6)$$

Onde, f_{on} é FOG extrapolada e FOO é a força do oscilador óptico da transição estudada, obtida na literatura.

$$FOO = \lim_{K \rightarrow 0} FOG$$

Temos então agora a FOG_{REL} e f_{on} (obtida pela fórmula universal). Escolhemos então um determinado ângulo de espalhamento e obtemos um fator:

$$\frac{FOG_{REL}}{f_{on}} = FATOR \quad (7)$$

Esse fator (8), é aplicado agora nas outras FOG_{REL} obtendo as força do oscilador absoluta (FOG_{ABS}) da transição estudada para todos os outros ângulos de espalhamento.

$$FOG_{ABS}(\theta) = \frac{FOG_{REL}(\theta)}{FATOR} \quad (8)$$

Uma vez tendo as FOG_{ABS} para todos os ângulos de espalhamento, nós as aplicamos na (4), obtendo dessa vez as seções de choque inelásticas absolutas. Com as $SCDI_{ABS}$ e a razão (θ) , (1), nós calculamos finalmente as seções de choque elásticas absolutas, $SCDE_{ABS}$, para todos os ângulos de espalhamento.

$$SCDE_{ABS}(\theta) = SCDI_{ABS}(\theta) * RAZÃO(\theta) \quad (9)$$

Capítulo 5

Benzeno

Obtivemos espectros de perda de energia para o Benzeno, C_6H_6 , com energia de impacto de 1 keV e com ângulos de espalhamento variando de 2° até 13° .

Na Figura 5.1 é mostrado como exemplo, um espectro obtido em 2° . Nele observamos a presença do pico elástico (que indica os elétrons que passaram pelo feixe molecular sem sofrer perda de energia) e de um pico em 6.8 eV, que corresponde à soma de duas transições eletrônicas, ${}^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ e ${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, onde ${}^1A_{1g}$ representa o estado fundamental. O primeiro potencial de ionização do Benzeno é em 9.3 eV (Hollas 1982). Na Figura 5.2 é mostrado como se comportam os espectros de perda de energia de acordo com a variação angular.

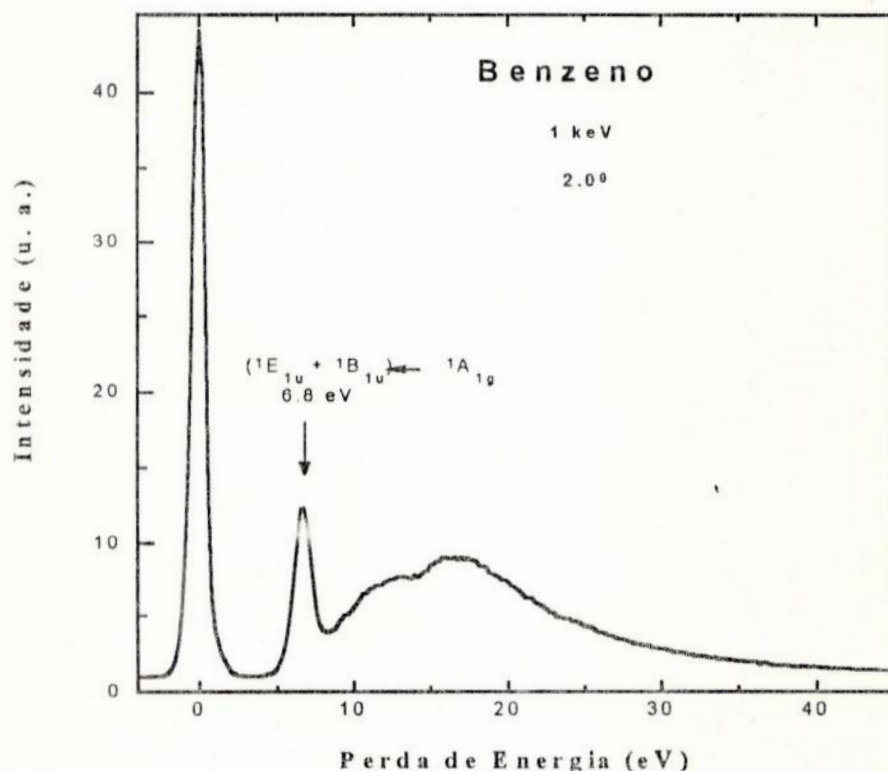


Figura 5.1 - Espectro de perda de energia do Benzeno no ângulo de espalhamento de 2° .

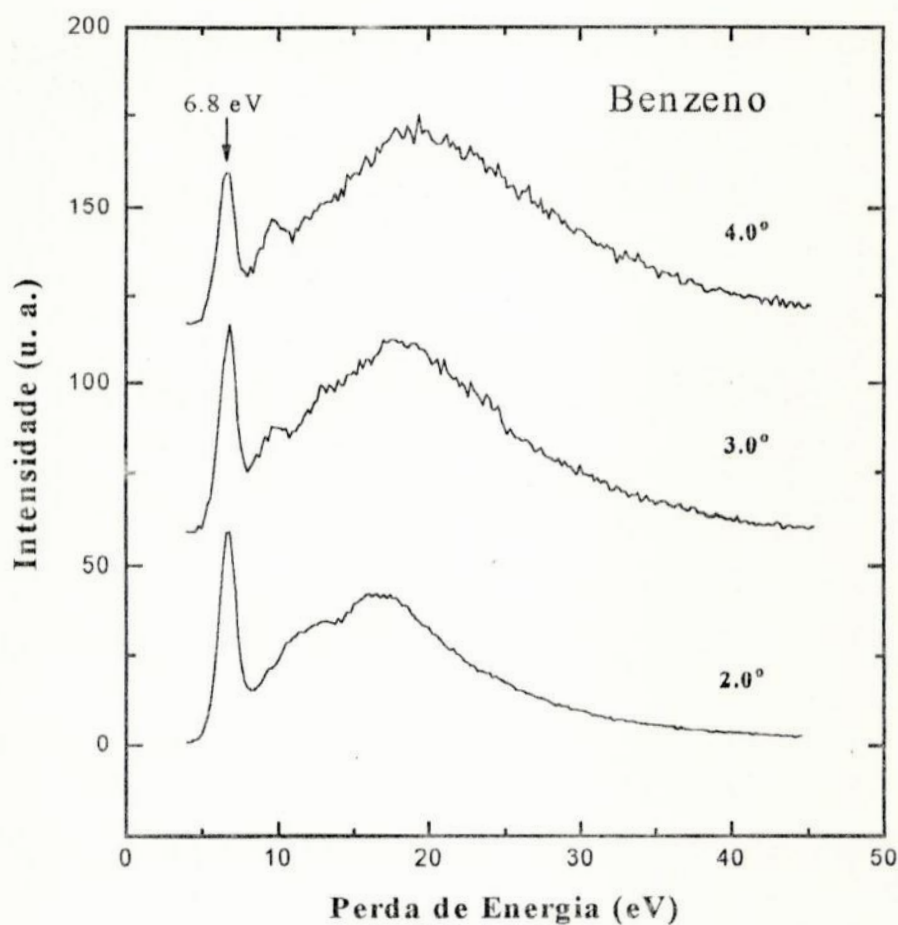


Figura 5.2 - Variação angular dos espectros de perda de energia do Benzeno (para mostrar melhor essa variação, não aparece o pico elástico). Acima vemos os espectros em 2°, 3° e 4°.

As transições eletrônicas do Benzeno em 6.8 eV, devem ter uma certa contribuição na banda larga centrada em 2175 Å da curva de extinção.

Obtivemos as áreas dos picos e a força do oscilador generalizada (F.O.G.) para a soma das duas transições (Tabela 5.1 e Figura 5.3) em função do quadrado da transferência de momento (K^2), normalizando-a, a partir da soma das forças do oscilador óptica (F.O.O.) das duas transições (Albrecht 1963 e Rabalais et al 1969), cujos valores são:

$$\text{FOO} ({}^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_g) = 0.88$$

$$\text{FOO} ({}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_g) = 0.094$$

$$\text{FOO} ({}^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_g) + \text{FOO} ({}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_g) = 0.974 \text{ (valor usado)}$$

Também foram obtidas as seções de choque diferencial da transição eletrônica em 6.8 eV (Tabela 5.2 e Figura 5.4) e a elástica (Tabela 5.3 e Figura 5.5) em função do ângulo de espalhamento.

$K^2(\text{au})$	FOG
0.0000	0.974
0.0901	0.677 ± 0.041
0.1403	0.394 ± 0.024
0.2016	0.271 ± 0.016
0.2741	0.198 ± 0.012
0.3577	0.150 ± 0.009
0.5583	0.086 ± 0.003
0.8034	0.063 ± 0.003
1.4266	0.037 ± 0.002

Tabela 5.1 - Força do oscilador generalizada para a transição eletrônica ${}^1E_{1u} + {}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_g$ como uma função de K^2 para a molécula do Benzeno normalizada pela força do oscilador óptica.

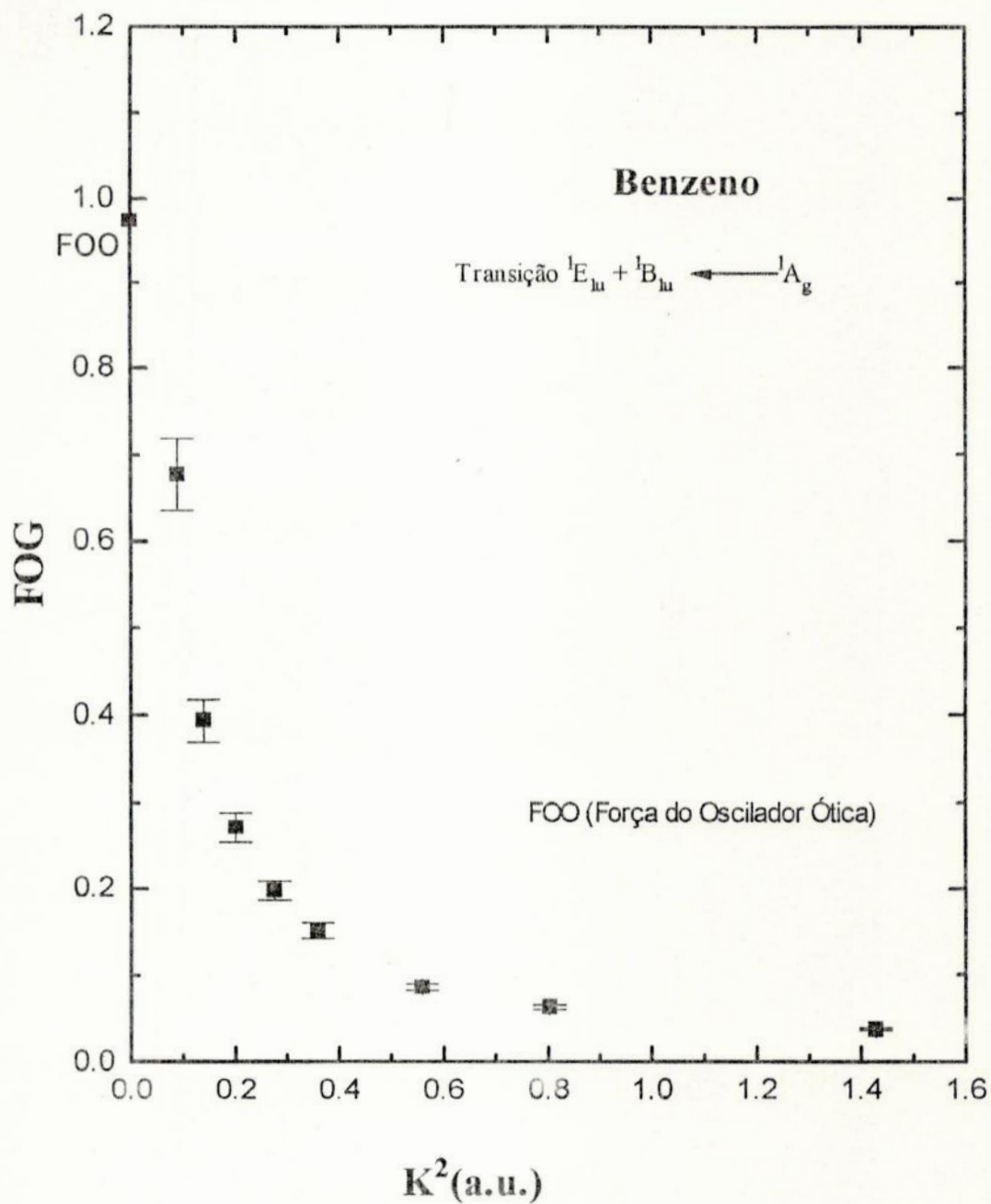


Figura 5.3 - Gráfico da força do oscilador generalizada (F.O.G.), para a soma das duas transições eletrônicas, ${}^1E_{1u} + {}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, do Benzeno em função da transferência de momento ao quadrado (K^2).

θ (°)	Seção de Choque Diferencial Inelástica (a_0^2)
2.0	59.93
2.5	22.40
3.0	10.72
3.5	5.76
4.0	3.35
5.0	1.23
6.0	0.63
8.0	0.21

Tabela 5.2 - Seção de choque diferencial para a soma das transições eletrônicas ${}^1E_{1u} + {}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_g$ do Benzeno como uma função do ângulo de espalhamento.

θ (°)	Seção de Choque Diferencial Elástica (a_0^2)
2.0	167.51
2.5	124.69
3.0	102.34
3.5	86.95
4.0	68.48
5.0	40.77
6.0	23.21
7.0	13.20
8.0	9.84
10.0	7.34
13.0	4.23

Tabela 5.3 - Seção de choque diferencial elástica do Benzeno como uma função do ângulo de espalhamento.

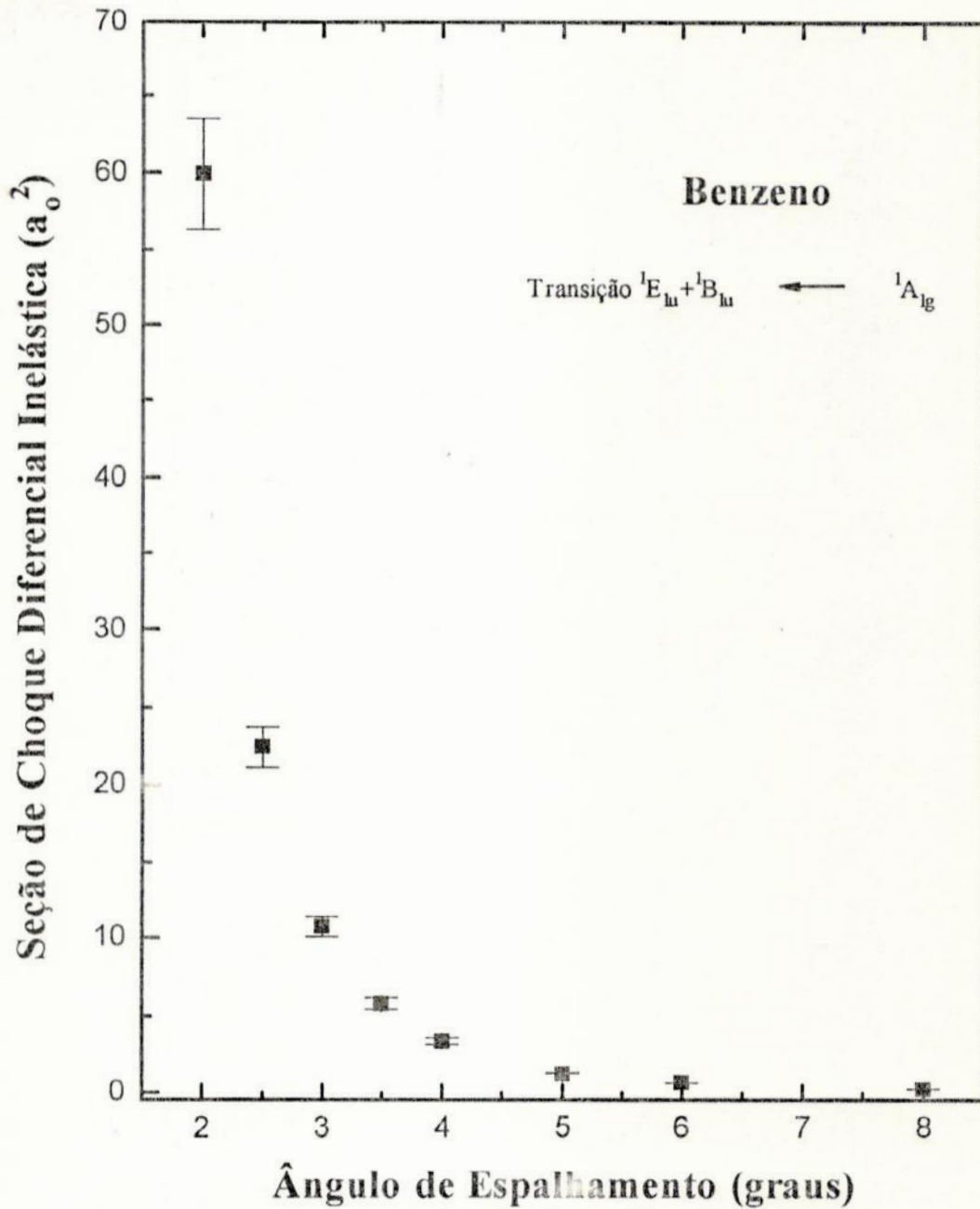


Figura 5.4 - Gráfico da seção de choque diferencial da soma das transições eletrônicas, ${}^1E_{1u} + {}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, do Benzeno em função do ângulo de espalhamento.

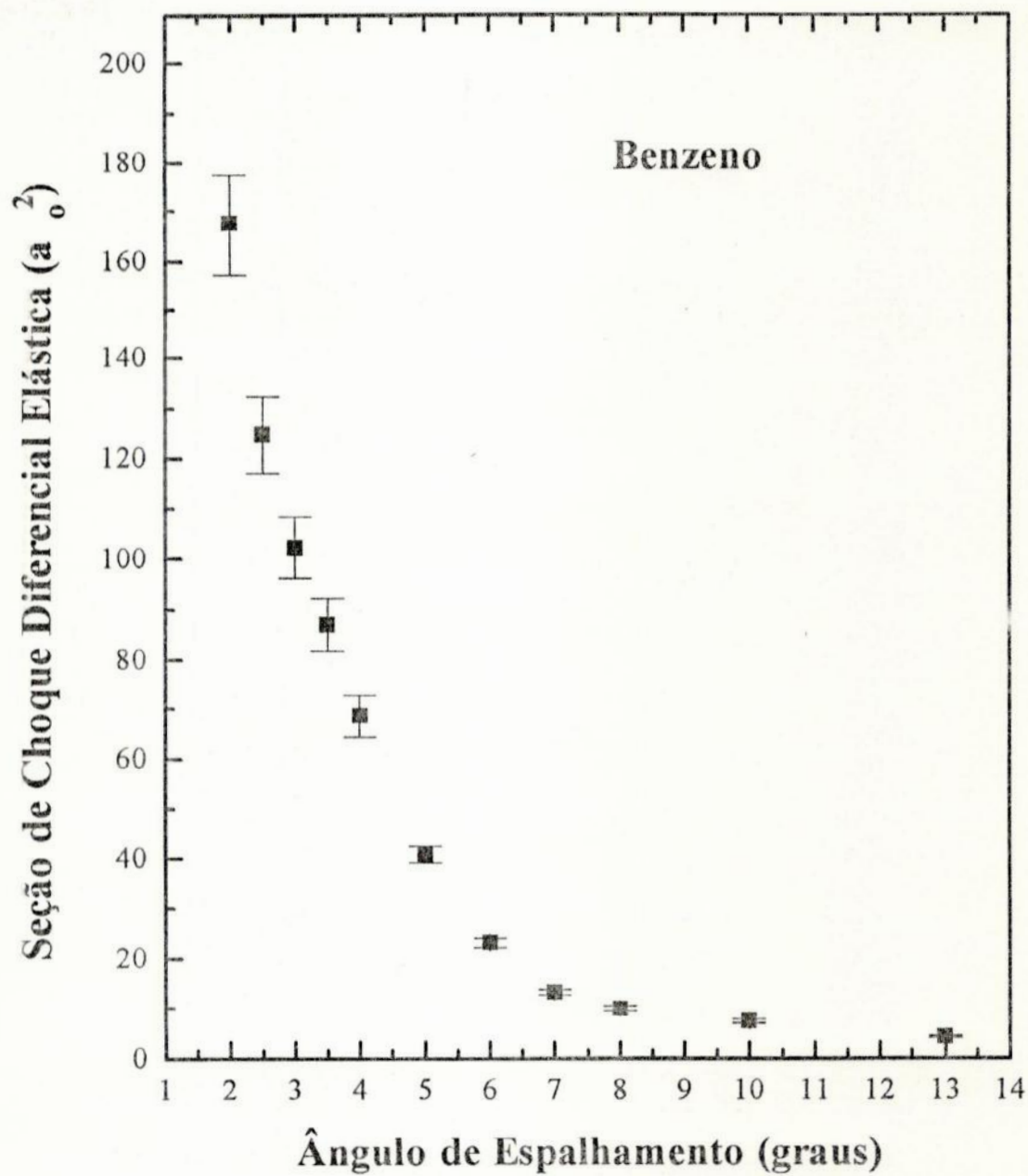


Figura 5.5 - Gráfico da seção de choque diferencial elástica do Benzeno em função do ângulo de espalhamento.

Capítulo 6

Naftaleno

A molécula Naftaleno ($C_{10}H_8$) é um PAH que possui 2 anéis benzênicos. Trabalhos anteriores já foram feitos sobre o Naftaleno onde, espectros de perda de energia para energias de impacto abaixo de 20 keV foram obtidos (McConkey et al 1992) e foram observados picos em 6.7 e 7.8 eV. O primeiro potencial de ionização para o Naftaleno é em 8.15 eV (Koch et al 1972).

No nosso presente trabalho, os espectros foram obtidos com uma energia de impacto de 1 keV e com ângulos de espalhamento variando de 1.25° até 12° . Na Figura 6.1, observamos além do pico elástico, um forte pico em 5.8 eV que corresponde a transição eletrônica ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$, onde 1A_g representa o estado fundamental. Na Figura 6.2 é mostrado como se comportam os espectros de perda de energia de acordo com a variação angular.

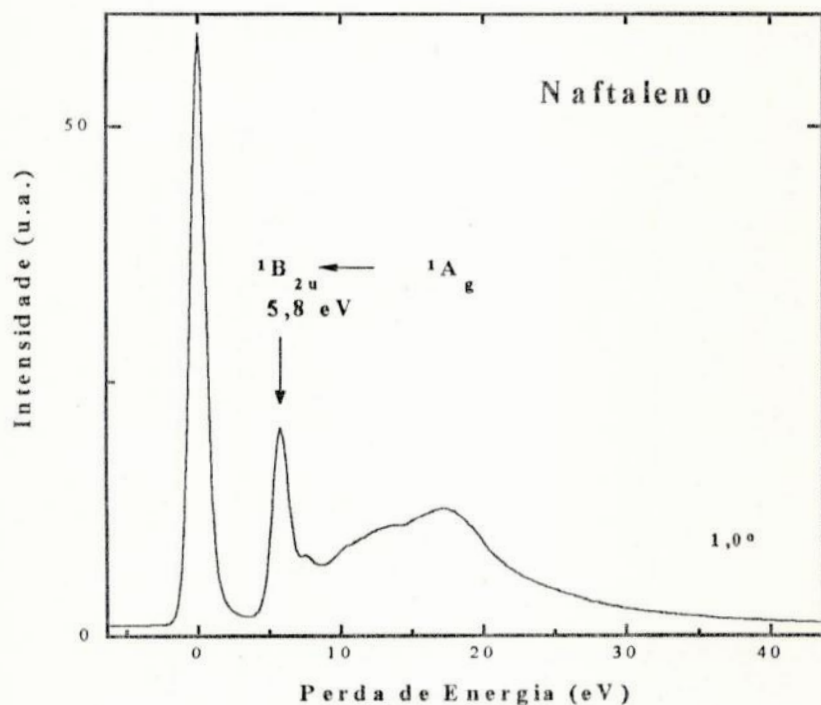


Figura 6.1 - Espectro de perda de energia do Naftaleno no ângulo de espalhamento de 1° .

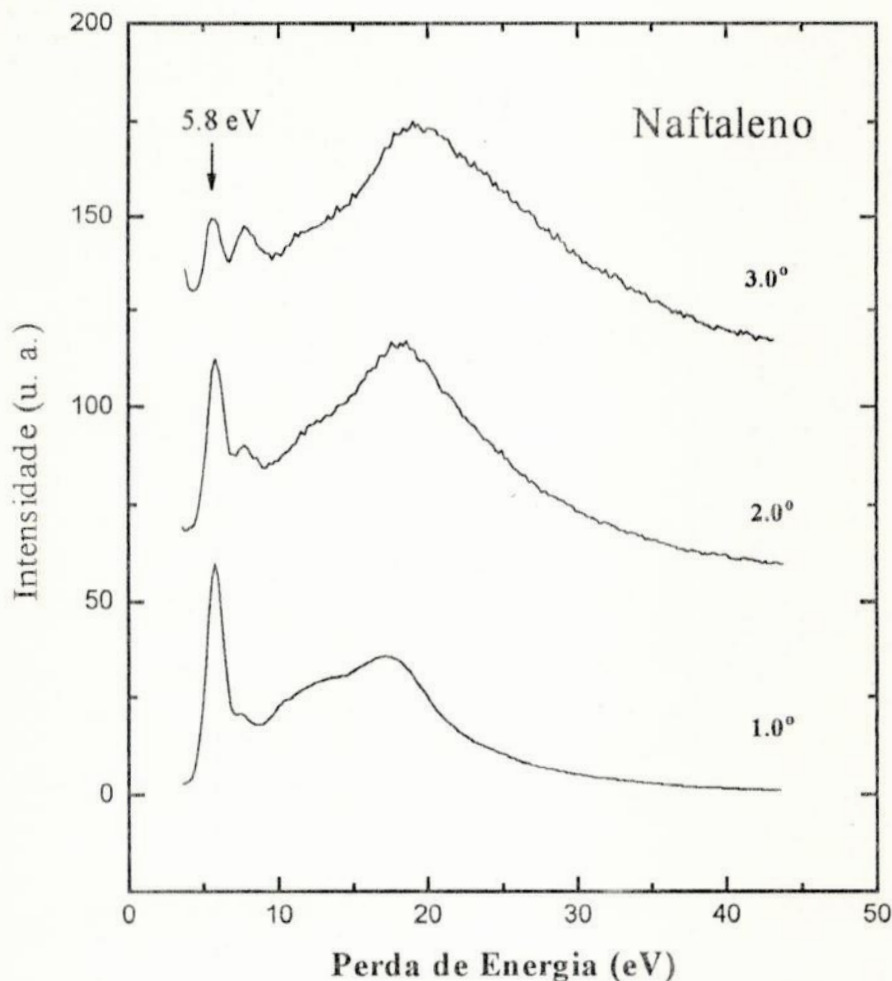


Figura 6.2 - Variação angular dos espectros de perda de energia do Naftaleno (para mostrar melhor essa variação, não aparece o pico elástico). Acima vemos os espectros em 1°, 2° e 3°.

Obtivemos as áreas dos picos e então a força do oscilador generalizada (F.O.G.) para a mesma transição em função do quadrado da transferência de momento (K^2) (Figura 6.3 e Tabela 6.1), normalizada a partir da força do oscilador óptica (F.O.O.) dessa transição, cujo valor é de 1.3 (Morris 1968). Também foram calculadas as seções de choque diferencial da transição eletrônica em 5.8 eV (Figura 6.4 e Tabela 6.2) e

elástica (Figura 6.5 e Tabela 6.3) em função do ângulo de espalhamento para o Naftaleno.

Os resultados para o naftaleno são importantíssimos, pois a sua transição em 5.8 eV se aproxima do pico de 2175 Å (5.7 eV), sendo então fundamentais para a compreensão da extinção interestelar no UVV.

K^2 (au)	GOS
0	1.300
0.0355	1.100 ± 0.066
0.0509	1.060 ± 0.064
0.0690	0.952 ± 0.057
0.0899	0.836 ± 0.050
0.1136	0.704 ± 0.042
0.1401	0.553 ± 0.033
0.1694	0.443 ± 0.027
0.2015	0.373 ± 0.022

Tabela 6.1 - Força do oscilador generalizada para a transição eletrônica ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$ como uma função de K^2 para a molécula do Naftaleno normalizada pela força do oscilador óptica.

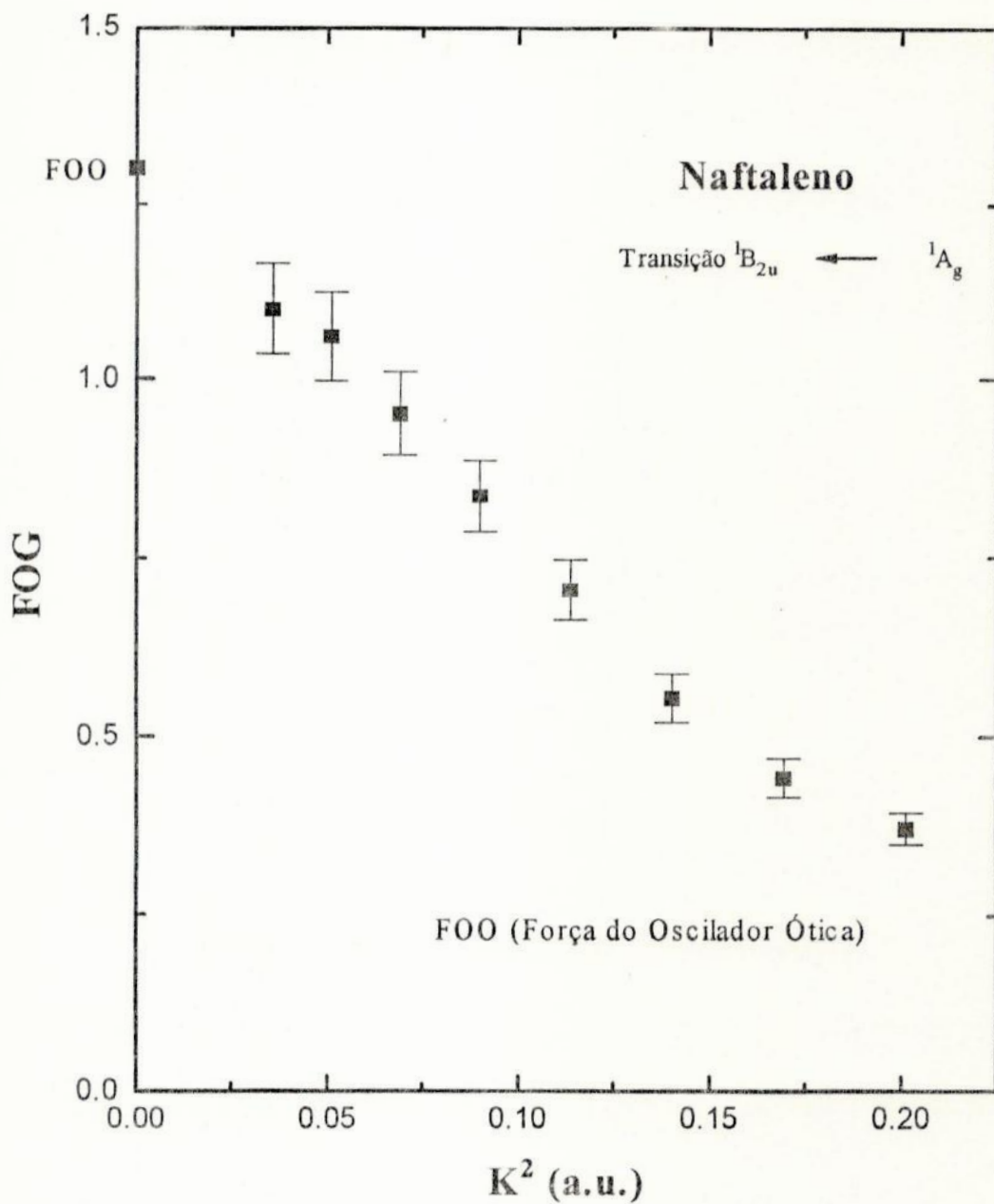


Figura 6.3 - Gráfico da força do oscilador generalizada (F.O.G.), para a transição eletrônica, ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, do Naftaleno em função transferência de momento ao quadrado (K^2).

$\theta(^{\circ})$	Seção de Choque Diferencial Inelástica (a_0^2)
1.25	289.89
1.50	194.83
1.75	129.08
2.00	87.00
2.25	57.98
2.50	36.93
2.75	24.47
3.00	17.32

Tabela 6.2 - Seção de choque diferencial da transição eletrônica ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$ do Naftaleno como uma função do ângulo de espalhamento.

$\theta(^{\circ})$	Seção de Choque Diferencial Elástica (a_0^2)
1.25	1133.47
1.50	987.79
1.75	855.8
2.00	737.76
2.25	574.58
2.50	474.92
2.75	389.81
3.00	323.02
4.00	180.89
6.00	63.76
8.00	38.61
10.00	30.13
12.00	12.57

Tabela 6.3 - Seção de choque diferencial elástica do Naftaleno como uma função do ângulo de espalhamento.

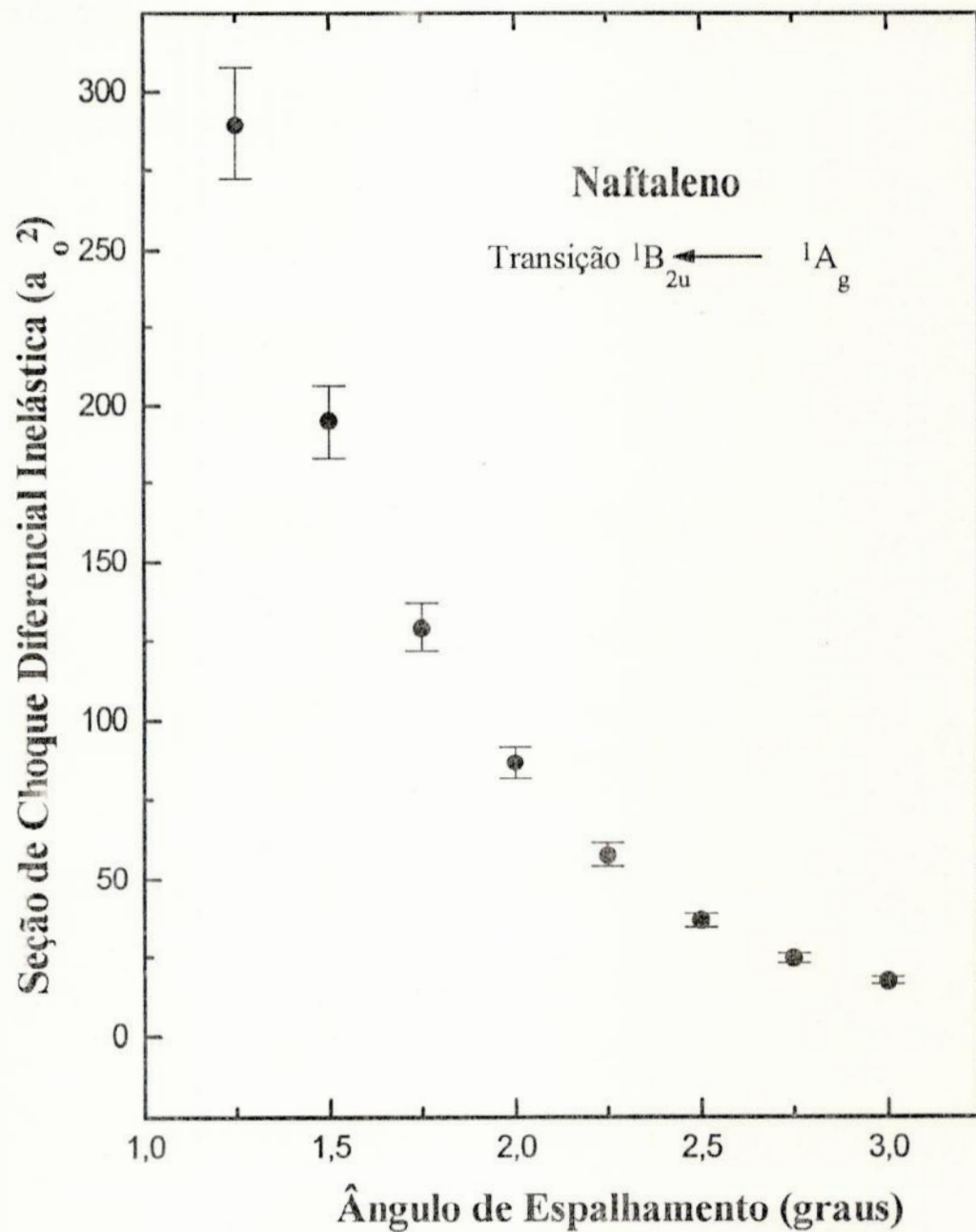


Figura 6.4 - Gráfico da seção de choque diferencial da transição eletrônica, ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, do Naftaleno em função do ângulo de espalhamento.

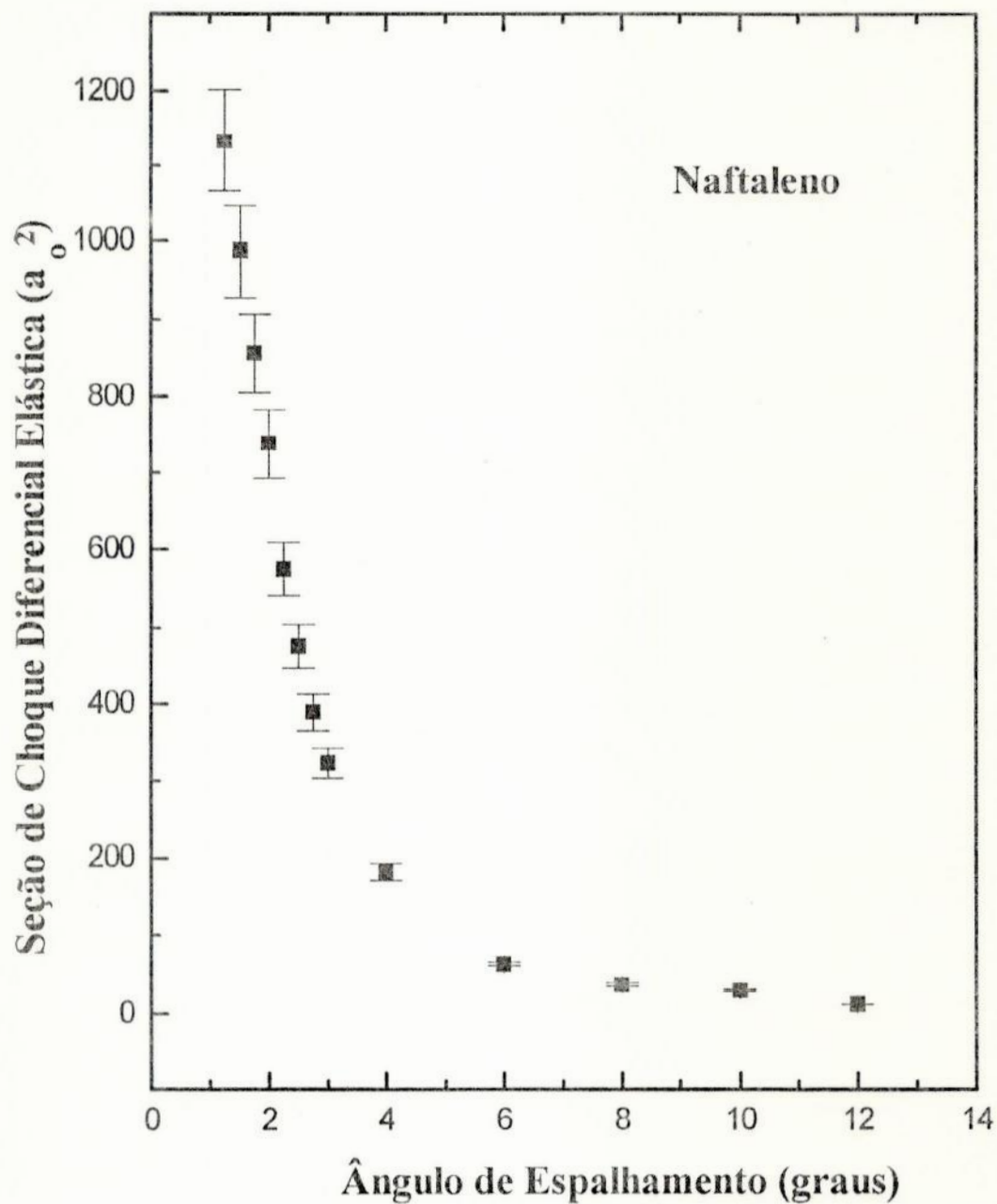


Figura 6.5 - Gráfico da seção de choque diferencial elástica do Naftaleno em função do ângulo de espalhamento.

Capítulo 7

Antraceno

A molécula Antraceno ($C_{14}H_{10}$) é um PAH que possui 3 anéis benzênicos. Vários trabalhos já foram feitos anteriormente para essa molécula, como os de Von Jager (1969), Koch e Otto (1969) e Koch et al (1971), que obtiveram espectros de perda de energia para altas energias de impacto (35 keV e 30 keV) e observaram picos em 3.3, 5 e 6 eV. Allan (1989) obteve espectros de perda de energia para baixas energias de impacto (2.5 e 20 eV) e também estudou a dependência dos picos em 0.4, 3.24, 3.59 e 5.23 eV com as energias de impacto variando de 0.5 até 9 eV.

Ferguson et al (1957) registrou o primeiro espectro de absorção e as forças do oscilador para o Antraceno na fase de vapor. Angus e Morris (1966) determinaram um valor de 7.15 eV para o primeiro potencial de ionização. Man et al (1992) obtiveram espectros de perdas de energia para energias de impacto variando de 12 até 100 eV e com ângulos de espalhamento de 5° até 40° .

Obtivemos espectros de perdas de energia que se estendiam até 45 eV, na faixa de ângulos de espalhamento que vai de 1.75° até 17.75° usando 1 keV de energia de impacto. Na Figura 7.1 observamos além do pico elástico, um forte pico em 5.2 eV que corresponde a transição eletrônica ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, onde ${}^1A_{1g}$ é o estado fundamental. Na Figura 7.2, observamos como se comportam os espectros de perda de energia de acordo com a variação angular.

Calculamos as áreas dos picos e a partir daí a força do oscilador generalizada (F.O.G.) para a transição eletrônica em 5.2 eV em função do quadrado da transferência de momento (K^2) (Figura 7.3 e Tabela 7.1), normalizada a partir da força do oscilador óptica (F.O.O.) dessa transição, usando o valor de 0.93, obtido por Ferguson et al (1957). Observando o gráfico da FOG versus K^2 , notamos a presença de um mínimo em $K^2 = 0.2$ u.a.. Estes resultados foram recentemente por nós publicados (Boechat-Roberty et al 1997) e a cópia do artigo está em anexo.

Também obtivemos as seções de choque da transição em 5.2 eV (Figura 7.4 e Tabela 7.2) e a elástica (Figura 7.5 e Tabela 7.3).

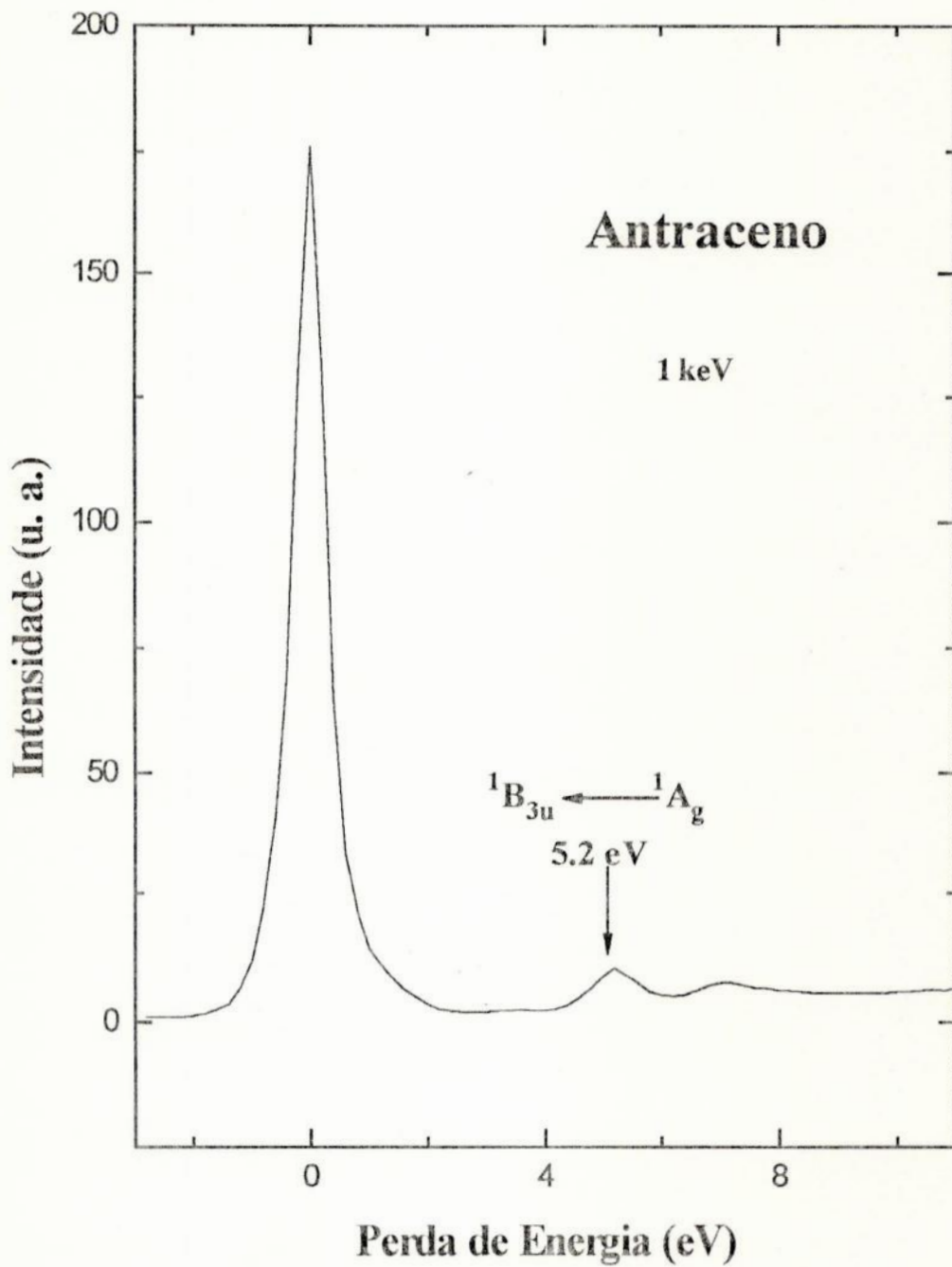


Figura 7.1 - Espectro de perda de energia do Antraceno no ângulo de espalhamento de 2° .

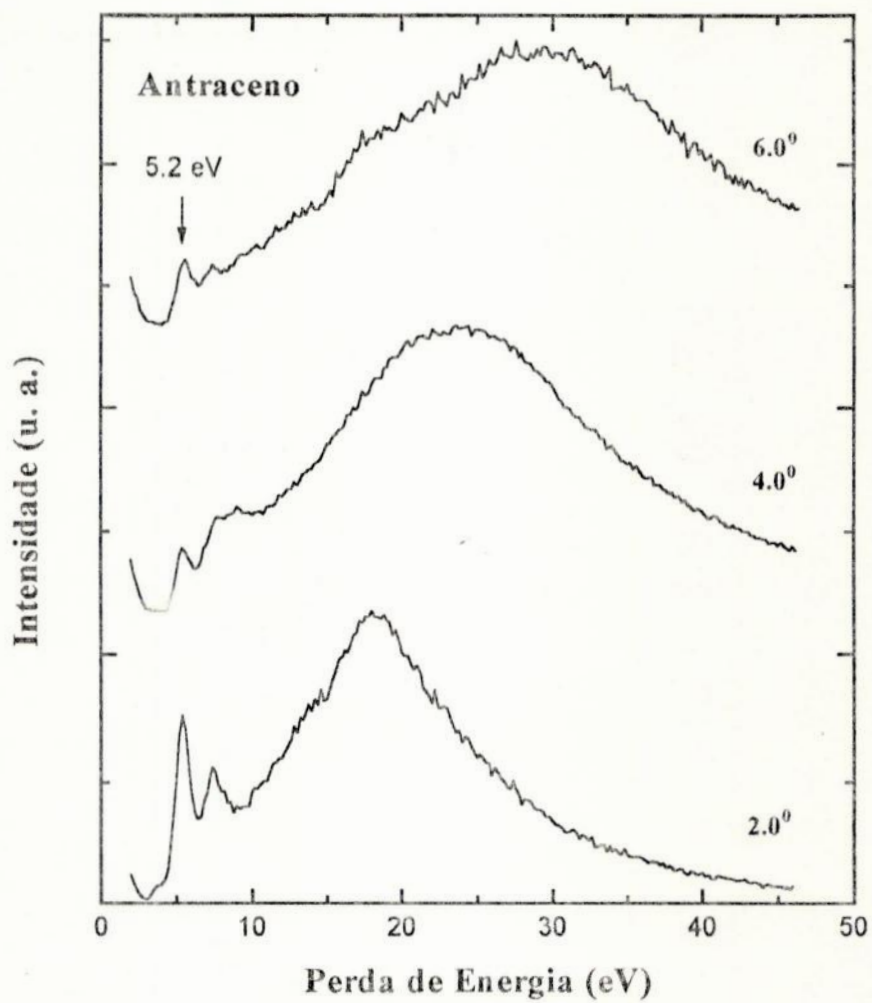


Figura 7.2 - Variação angular dos espectros de perda de energia do Antraceno (para mostrar melhor essa variação, não aparece o pico elástico). Acima vemos os espectros em 2°, 4° e 6°.

K^2 (au)	FOG
0.0000	0.93
0.0689	0.65 ± 0.05
0.0898	0.50 ± 0.04
0.1135	0.32 ± 0.03
0.1400	0.28 ± 0.02
0.1693	0.21 ± 0.02
0.2014	0.20 ± 0.02
0.2363	0.22 ± 0.02
0.2740	0.24 ± 0.02
0.3144	0.31 ± 0.02
0.3577	0.36 ± 0.03
0.4037	0.41 ± 0.03
0.5041	0.51 ± 0.04
0.6156	0.55 ± 0.04
0.7382	0.61 ± 0.05
0.8720	0.63 ± 0.05
1.0168	0.63 ± 0.05

Tabela 7.1 - Força do oscilador generalizada para a transição ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$ como uma função de K^2 para a molécula do Antraceno normalizada pela força do oscilador óptica (Ferguson et al 1957).

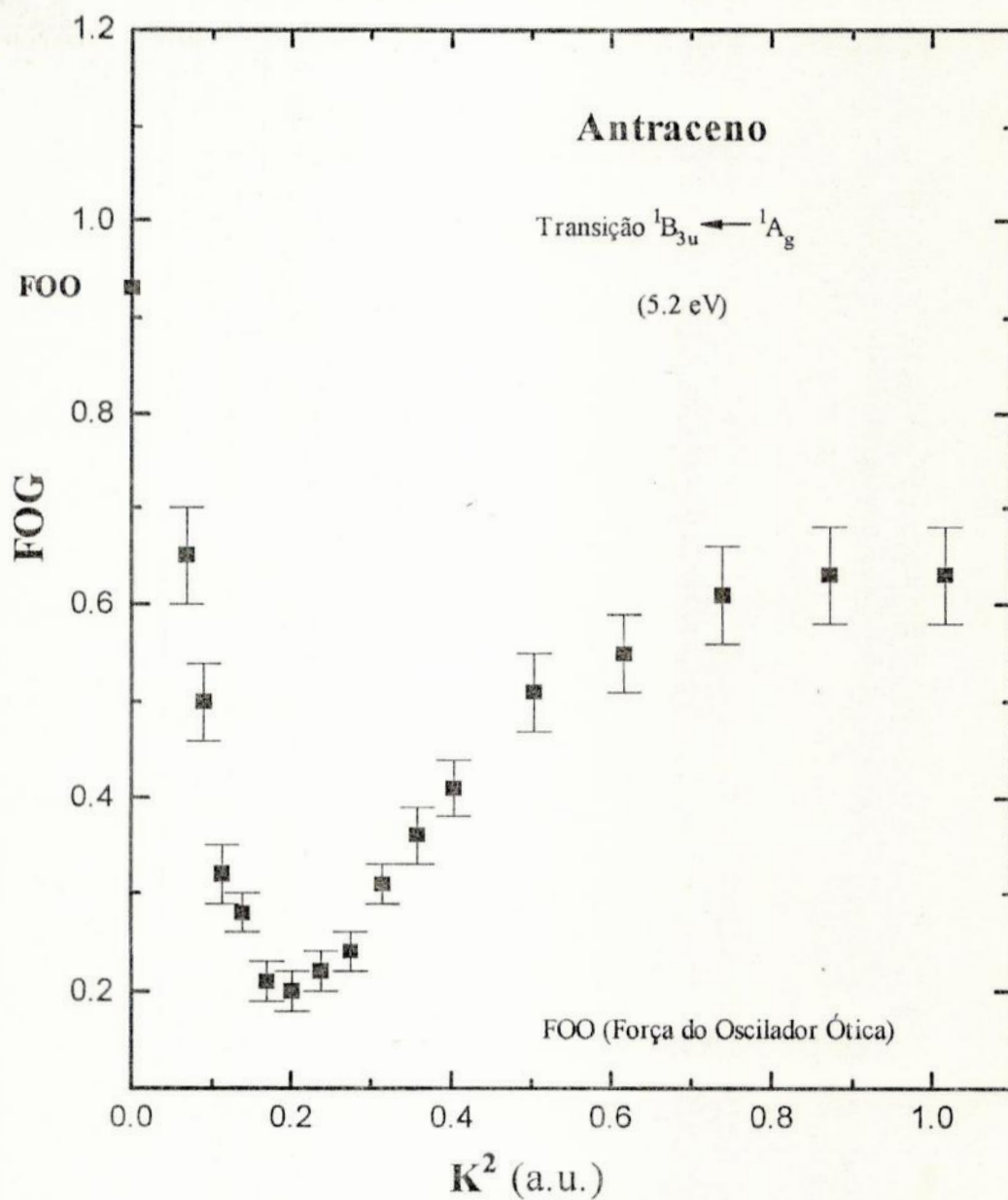


Figura 7.3 - Gráfico da força do oscilador generalizada (F.O.G.), para a transição eletrônica, ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$, do Antraceno em função da transferência de momento ao quadrado (K^2).

$\theta(^{\circ})$	Seção de Choque Diferencial Inelástica (a_0^2)
1.75	98.13
2.00	57.73
2.25	28.41
2.50	21.05
2.75	12.70
3.00	10.58
3.25	9.59
3.50	9.10
3.75	10.30
4.00	10.53
4.25	10.51
4.75	10.48
5.25	9.33
5.75	8.68
6.25	7.50
6.75	6.51

Tabela 7.2 - Seção de choque diferencial da transição eletrônica, $^1 B_{3u} \leftarrow ^1 A_g$ do Antraceno como uma função do ângulo de espalhamento.

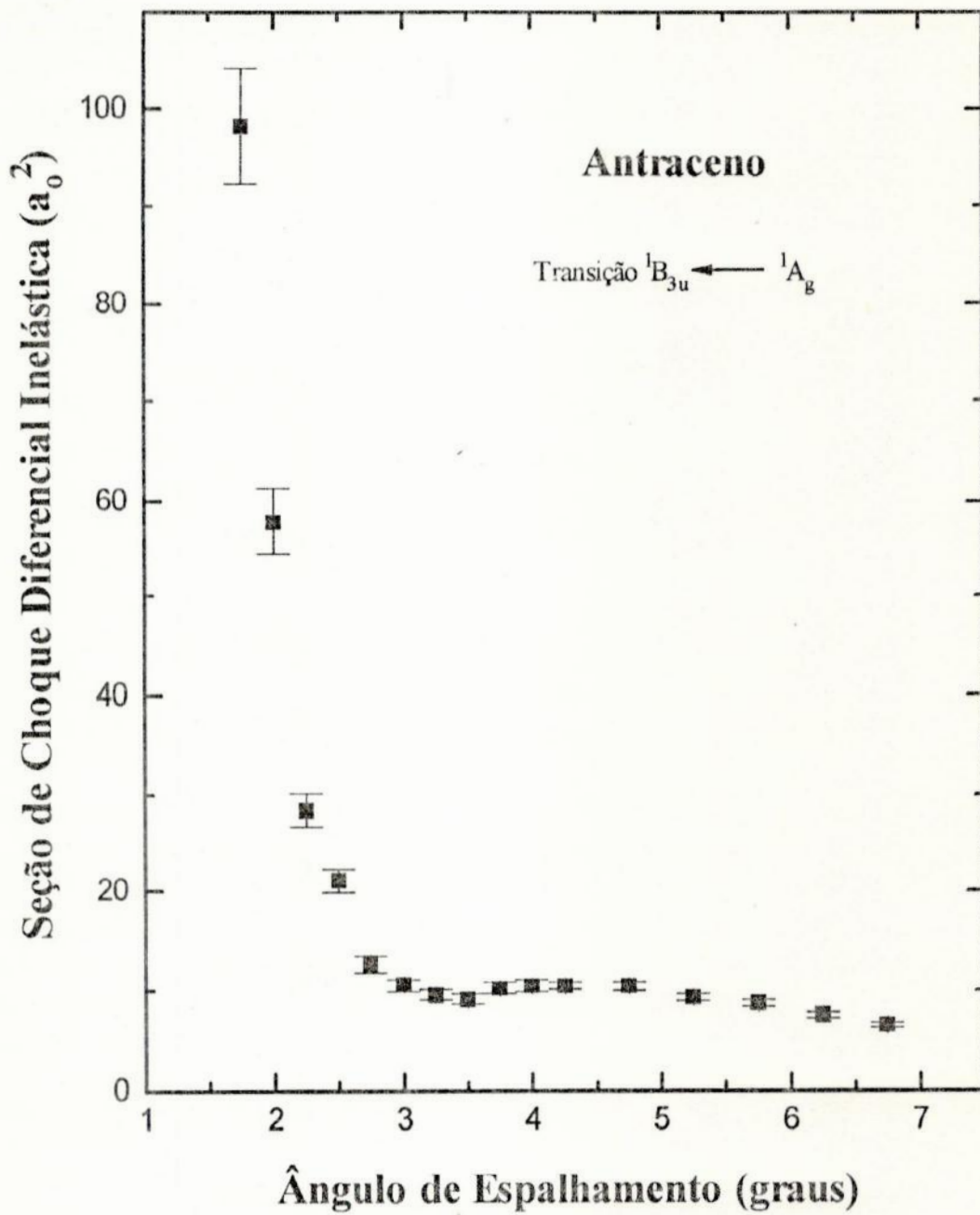


Figura 7.4 - Gráfico da seção de choque diferencial da transição eletrônica, ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$, do Antraceno em função do ângulo de espalhamento.

$\theta(^{\circ})$	Seção de Choque Diferencial Elástica (a_0^2)
1.75	865.26
2.00	753.38
2.25	630.36
2.50	534.16
2.75	422.77
3.00	384.66
3.25	346.32
3.50	311.58
3.75	277.85
4.00	253.66
4.25	238.62
4.75	202.25
5.25	191.97
5.75	182.12
6.25	161.78
6.75	152.48
7.75	125.58
9.75	90.05
12.75	51.04
17.75	27.77

Tabela 7.3 - Seção de choque diferencial elástica do Antraceno como uma função do ângulo de espalhamento.

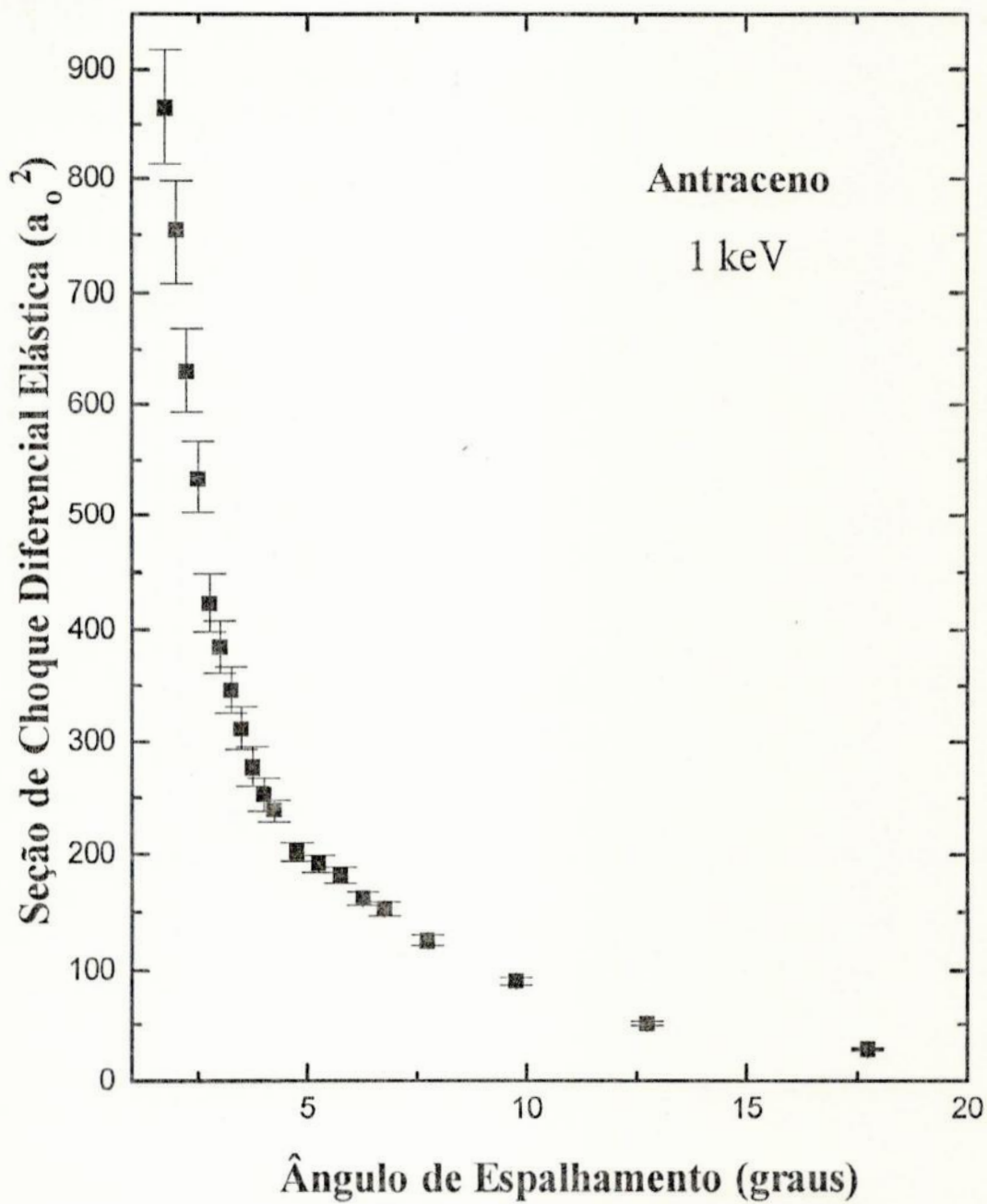


Figura 7.5 - Gráfico da seção de choque diferencial elástica do Antraceno em função do ângulo de espalhamento.

Conclusão

Utilizando a técnica de espectroscopia por impacto de elétrons, obtivemos espectros de perda de energia em vários ângulos de espalhamento para três Hidrocarbonetos Aromáticos: Benzeno, Naftaleno e Antraceno.

Através do tratamento desses espectros, calculamos os valores de parâmetros espectroscópicos de interesse astrofísico, como as seções de choque elásticas (uma comparação entre os valores obtidos para as três moléculas é mostrada na figura C.1) e as seções de choque inelásticas, além das forças do oscilador generalizadas para transições eletrônicas dessas moléculas. Para o Benzeno, trabalhamos com a soma de duas transições que formaram uma banda nos espectros em 6.8 eV. Para o Naftaleno foi a transição eletrônica em 5.8 eV e para o Antraceno em 5.2 eV.

Acreditamos que o estudo espectroscópico destes compostos venham contribuir para a análise da composição do meio interestelar que provoca a absorção presente na curva de extinção interestelar, pois mostramos a existência de intensas transições eletrônicas cujas energias de excitação estão dentro da banda larga centrada em 2175 Å (figura C.2), corroborando com a hipótese de que os PAHs também podem ser responsáveis pela sua origem.

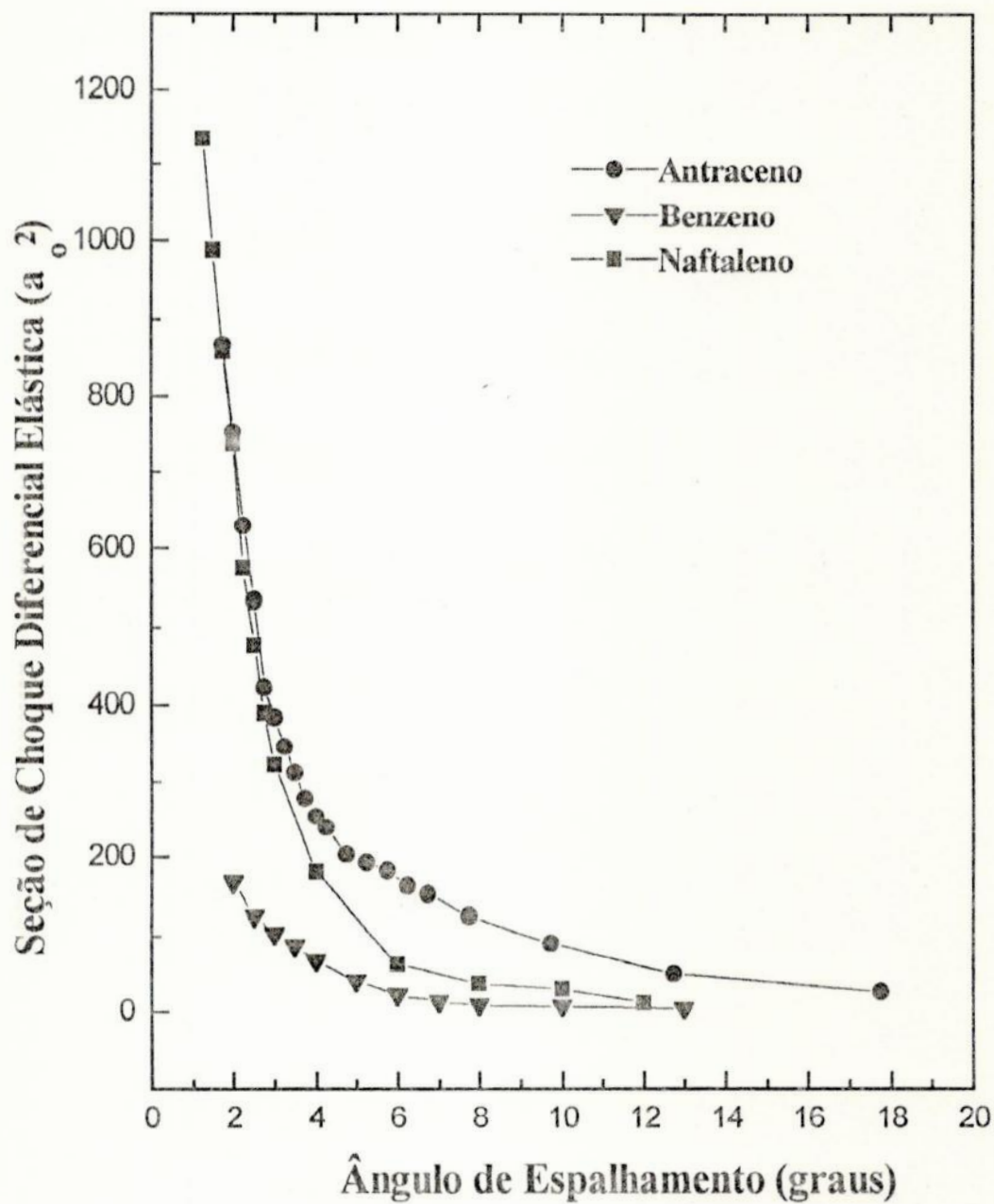


Figura C.1 - Gráfico onde é mostrada a comparação entre as seções de choque elásticas do benzeno, naftaleno e antraceno.

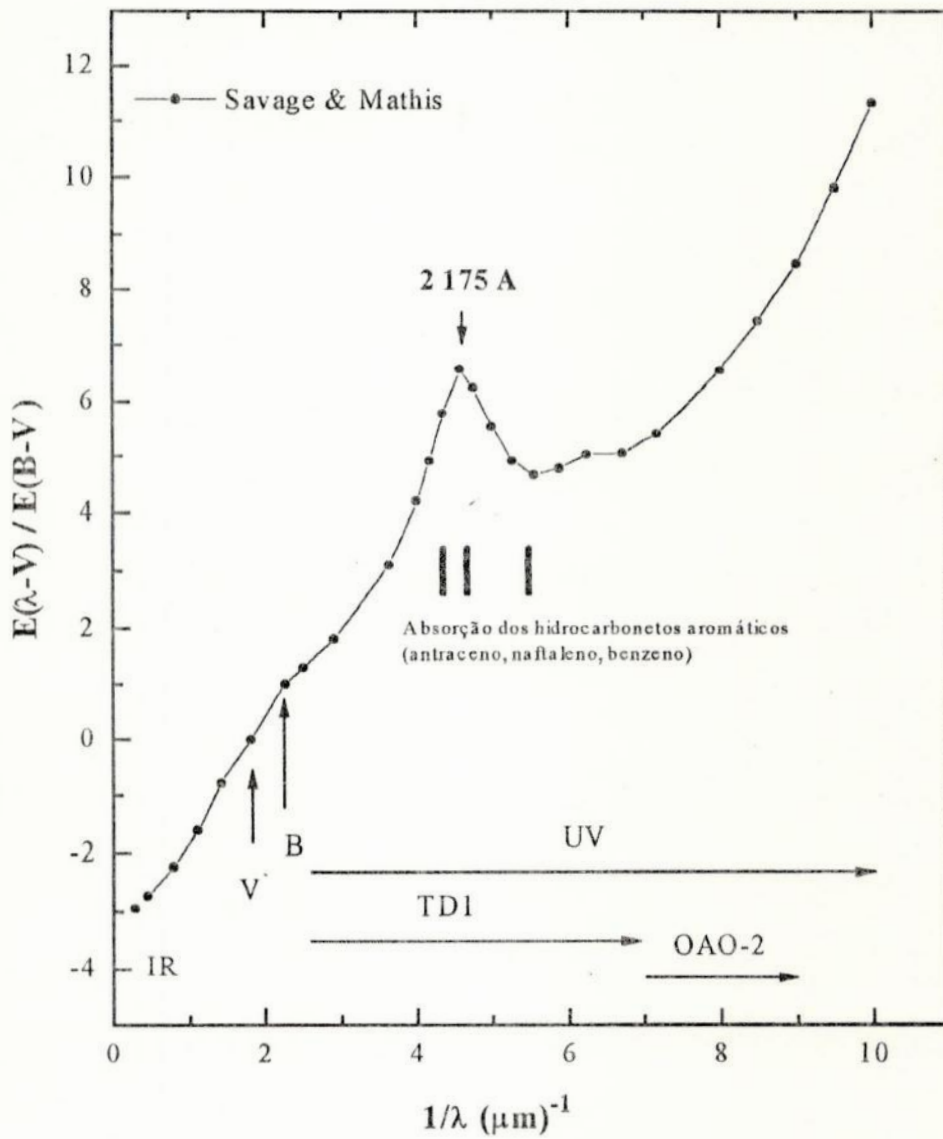


Figura C.2 - Gráfico da curva de extinção interestelar na região do UV obtida por Savage e Mathis (1979), onde aparecem o pico de 2175 \AA e as transições eletrônicas do benzeno, naftaleno e antraceno.

Bibliografia

Aihara J. 1992, *Scientific American*, 266, 44

Albrecht A. C. 1963, *J. Chem. Phys.*, 38, 354

Allamandola L. J.; Sandford S. A. e Wopenka B. 1987, *Science*, 237, 56

Allan M. 1989, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 48, 219

Angus J. G. e Morris G. C. 1966, *J. Mol. Spectrosc.*, 21, 310

Bernard J. P.; Giard M.; Normand P. e Tiphène D. 1994, *A&A*, 289, 524

Bless R. C. e Savage B. D. 1972, *Ap. J.*, 171, 293

Boechat-Roberty H. M. 1990, Tese de Doutorado, "Excitação de elétrons de valência e de camada interna de gases de interesse astrofísico, através da técnica de impacto de elétrons", CBPF.

Boechat-Roberty H. M.; Bielschowsky C. E. e de Souza G. G. B. 1991, *Phys. Rev. A*, 44, 1694

Boechat-Roberty H. M. e de Souza G. G. B. 1996, *Revista Brasileira de Física Aplicada e Instrumentação (Brasil)*, 10, 92

Boechat-Roberty H. M.; Rocco M. L. M.; Lucas C. A.; Fernandes M. B. e de Souza G. G. B. 1997, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 30, 3369

Boulangier F.; Prévot M. L. e Gry C. 1994, *A&A*, 284, 956

Bregman J. D.; Rank D.; Temi P.; Hudgins D. e Kay L. 1993, *Ap. J.*, 411, 794

- Cherchneff I.; Barker J. R. e Tielens A. G. G. M. 1992, *Ap. J.*, 401, 269
- Clemett S. J.; Maechling C. R.; Zare R. N.; Swan P. D. e Walker R. M. 1993, *Science*, 262, 721
- Duley W. W. e Jones A. P. 1990, *Ap. J. (Letters)*, 351, L49
- Ferguson J., Reeves L. W. e Schneider W. G. 1957, *Can. J. Chem.*, 35, 1117
- Frenklach M. e Feigelson E. D. 1989, *Ap. J.*, 341, 372
- Geballe T. R. e van der Veen W. E. C. J. 1990, *A&A*, 235, L9
- Giard M.; Lamarre J. M.; Pajot F. e Serra G. 1994, *A&A*, 286, 203
- Giard M.; Bernard J. P.; Lacombe F.; Normand P. e Rouan 1994A, *A&A*, 291, 239
- Gilra D. P. 1971, *Nature*, 229, 237
- Gottlieb C. A.; Ball J. A.; Gottlieb E. W. e Dickinson D. F. 1979, *Ap. J.*, 227, 422
- Graham W. R. M. e Duley W. W. 1971, *Nature*, 232, 43
- Hecht J. H. 1986, *Ap. J.*, 305, 817
- Henkel C.; Matthews H. E. e Morris M. 1983, *Ap. J.*, 267, 184
- Hollas J. M. 1982, *High Resolution Spectroscopy*, Butterworths, 470
- Huffman D. R. e Stapp J. L. 1971, *Nature*, 229, 45

Inokuti M. 1991, *Rev. Mod. Phys.*, 43, 297

Joblin C.; Léger A. e Martin P. 1992, *Ap. J. (Letters)*, 393, L79

Kaifu N. 1990, *Molecular Process in Space*, Watanabe T.; Shimamura I.; Shimizu M.; Itikawa Y., *Physics of atoms and molecules*, Series Editors: Burke P. G. and Kleinpoppen H., Plenum Press, New York and London, 205

Kaiser R. I. e Roessler K. 1997, *Ap. J.*, 475, 144

Koch E. E. e Otto A. 1969, *Opt. Commun.*, 1, 47

Koch E. E., Kunstreichs S. e Otto A. 1971, *Opt. Commun.*, 2, 365

Koch E. E., Otto A. e Radler K. 1972, *Chem. Phys. Lett.*, 16, 131

Krelowski J. e Papaj J. 1992, *Acta Astr.*, 42, 233

Lee W. e Wdowiak T. J. 1993, *Ap. J.*, 410, L127

Lee W. e Wdowiak T. J. 1993A, *Ap. J.*, 417, L49

Léger A. e Puget J. L. 1984, *A&A*, 137, L5

Léger A. e d'Hendecourt L. 1985, *A&A*, 146, 81

Léger A.; d'Hendecourt L. e Défourneau D. 1989, *A&A*, 216, 148

Loren R. B. e Mundy L. E. 1984, *Ap. J.*, 286, 232

Magnani L.; Blitz L. e Mundy L. 1985, *Ap. J.*, 295, 402

Man K. F.; Trajmar S.; McConkey J. W.; Ratliff J. M. e Khakoo M. 1992, *J. Phys. B*, 25, 5245

Manning P. G. 1971, *Nature*, 229, 115

McConkey J. W.; Trajmar S.; Man K. F. e Ratliff J. M. 1992, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 25, 2197

Molster F. J.; van den Ancker M. E.; Tielens A. G. G. M.; Waters L. B. F. M.; Beintema D. A.; Waelkens C.; de Jong T.; de Graauw Th.; Justtanont K.; Yamamura I.; Vandenbussche B. e Heras A. 1996, *A&A*, 315, L373

Morris G. 1968, *J. Mol. Spectroscop.*, 26, 67

Msezane A. Z. e Sakmar I. A. 1994, *Phys. Rev. A*, 49, 2405

Pering K. L. e Ponnampereuma C. 1971, *Science*, 173, 237

Rabalais J. W.; Maria H. J.; McGlynn S. P. 1969, *J. Chem. Phys.*, 51, 2259

Roche P. F.; Aitken D. K. e Smith C. H. 1989, *MNRAS*, 236, 485

Ryter C. E. 1996, *Astr. Sp. Scien.*, 236, 285

Sagan C. E.; Lippincott E. R.; Dayhoff M. O. e Eck R. V. 1967, *Nature*, 213, 273

Sagan C. E.; Khare B. N.; Thompson W. R.; McDonald G. D.; Wing M. R.; Bada J. L.; Vo-Dinh T. e Arakawa E. T. 1993, *Ap. J.*, 414, 399

Sandford S. A. 1991, *Ap. J.*, 376, 599

Savage B. D. e Mathis J. 1979, *Ann. Rev. Astr. Astroph.*, 17, 73

Stecher T. P. 1965, *Ap. J.*, 142, 1683

Stecher T. P. 1969, *Ap. J. Letters*, 157, L125

Turner B. E. e Ziurys L. M. 1988, *Galactic and extragalactic radio astronomy (2nd edition)*, Verschuur G. L. e Kellermann K. I., Berlin and New York: Springer - Verlag, 200

Van der Zwet G. P. e Allamandola L. J. 1985, *A&A*, 146, 76

Verschuur G. L. 1992, *Sky & Telescope*, 83, 379

Voit G. M. 1992, *MNRAS*, 258, 841

von Jager J. 1969, *Ann. Phys. Lpz.*, 7, 147

Waelkens C.; Waters L.B.F.M.; de Graauw M. S.; Huygen E.; Malfait K.; Plets H.; Vandebussche B.; Beintema D. A.; Boxhoorn D. R.; Habing H. J.; Heras A. M.; Kester D. J. M.; Lahuis F.; Morris P. W.; Roelfsema P. R.; Salama A.; Siebenmorgen R.; Trams N. R.; van der Blik N. R.; Valentijn E. A. e Wesselius P. R. 1996, *A&A*, 315, L245

Wickramasinghe N.C. e Nandy K. 1971, *Nature*, 229, 81

Wilson T. L. e Walmsley C. M. 1989, *A&A Review*, 1, 161

Generalized oscillator strength for the ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$ transition of anthracene, as determined by electron energy-loss spectroscopy

H M Boechat-Roberty†, M L M Rocco‡, C A Lucas§, M B Fernandes† and G G B de Souza‡

† Observatório do Valongo, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ladeira Pedro Antônio 43, 20080-090, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

‡ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

§ Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Morro do Valonguinho, 24020-150, Niterói, RJ, Brazil

Received 6 January 1997, in final form 29 April 1997

Abstract. As part of a systematic quantitative study of the angular dependence of valence-shell electron-impact excitation of molecules, we have determined, for the first time, the absolute inelastic differential cross section and the generalized oscillator strength (GOS) for the ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$ transition (5.2 eV) in anthracene ($C_{14}H_{10}$). A minimum in the GOS has been observed at a K^2 value of around 0.2 au. The GOS values were determined from the relative inelastic differential cross section, measured with an electron-impact spectrometer, which uses a Wien-filter velocity analyser. The incident electron energy was 1 keV, the energy resolution was 1.0 eV and the energy-loss spectra were obtained in the range of 1.75° – 6.75° . The absolute elastic differential cross section was determined in the 0.5° – 20° angular range.

1. Introduction

Electron energy-loss spectroscopy (EELS) has already proved to be a powerful technique in the study of the electronic structure of atoms and molecules. At near zero scattering angle and high incident energies the electrons behave like pseudo-photons (Brion *et al* 1982) and consequently the electron energy-loss spectra are similar to photoabsorption spectra. Moreover, it is also possible, using the same experimental set-up, to measure absorption data covering a broad energy range extending from the ultraviolet to the x-ray range. This is a very useful feature even when compared to synchrotron radiation measurements, which are usually plagued with harmonics contamination. Electron-impact spectra obtained at non-zero scattering angles may additionally furnish invaluable spectroscopic information about dipole-forbidden (quadrupole, singlet–triplet) electronic transitions.

The available photoabsorption data for the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have become the subject of serious discussion due to their importance in explaining the stellar radiation extinction by the interstellar matter in the ultraviolet region. In fact, the interstellar extinction curve shows a broad bump centred at 2175 \AA (5.7 eV) with a half-width of approximately 480 \AA (Savage and Mathis 1979). It has been suggested that this absorption peak is caused by small grains and also by polycyclic aromatic hydrocarbon molecules (Joblin *et al* 1992).

Electron energy-loss measurements of vapour-phase anthracene have been performed by Koch and Otto (1969) and Koch *et al* (1971) with high-energy (30 keV) electrons, covering an energy-loss range up to 25 eV. The optical absorption spectrum of anthracene was measured by Koch *et al* (1973) with high resolution for photon energies from 5 to 8.5 eV, which shows strong evidence for the presence of various Rydberg series of states converging to the first ionization potential (IP) at 7.47 eV as well as to other ionization potentials. Allan (1989) have discussed the energy-loss (up to 6 eV) and energy-dependence spectra of anthracene. More recently Man *et al* (1992) have obtained electron-impact energy-loss spectra of anthracene extending to an energy loss of 12 eV in a low impact energy range of 12–100 eV.

EELS turns out to be very suitable for the determination of cross sections and generalized oscillator strengths (GOS), which are fundamental properties related to the electronic excitation and ionization of atoms and molecules.

The differential cross section $(d\sigma/d\Omega)_{on}$ for the excitation of a molecule with N electrons and M nuclei by an incident electron with kinetic energy E_k is given, within the first Born approximation (FBA), by the following expression:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{on} = \frac{4}{|\mathbf{K}|^4} \frac{|k_f|}{|k_i|} |\epsilon_{on}(K)|^2. \quad (1)$$

Here o represents the ground state and n the final excited state, \mathbf{K} is the momentum transfer, $K = k_i - k_f$ and k_i and k_f are, respectively, the initial and the final momentum vectors for the scattering electron and $\epsilon_{on}(K)$ is the matrix element for a given transition. Within the FBA the generalized oscillator strength, $f_{on}(K)$, is associated directly with the differential inelastic cross section for the excitation of an atomic or molecular target from the ground state o to an excited state n through the expression (Inokuti 1971)

$$f_{on}(K) = \frac{E_{on}}{2} \left(\frac{|k_i|}{|k_f|}\right) |\mathbf{K}|^2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{on} \quad (2)$$

where E_{on} is the excitation energy. The GOS is independent of the incident energy at energies for which the FBA is valid. Lassette and Skerbele (1974) have additionally demonstrated that the GOS tends to the optical oscillator strength (OOS) in the $K^2 = 0$ (optical) limit. A minimum in the OOS appears as a minimum in the photoabsorption cross section (Cooper minimum), which was described by Fano and Cooper (1968).

As part of a systematic study of the angular behaviour of molecular electron-impact excitations, we present the generalized oscillator strength for the ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$ transition (5.2 eV) as a function of the square of the momentum transfer, K^2 , and the absolute inelastic and elastic differential cross sections for the anthracene ($C_{14}H_{10}$) molecule at an incident electron energy of 1 keV.

2. Experiment

The intermediate energy variable-angle low-resolution spectrometer used in the present work has been described elsewhere (Boechat-Roberty *et al* 1991). Briefly, it consists of an electron gun, a gas inlet system at 90° with respect to the electron beam (crossed-beam configuration), a Wien-filter electron analyser and a channeltron detector. The entire system is shielded from the local magnetic field by the use of three pairs of orthogonal Helmholtz coils. These coils reduce the local field from 250 to approximately 2 mG at the scattering centre.

The Wien-filter analyser features two three-element zoom lenses (Boechat-Roberty and de Souza 1995). The first one brings the scattered electrons to a fixed pass energy and the second zoom lens reaccelerates the electrons in order to increase the detection efficiency. The energy resolution of the apparatus is limited to 0.5 eV by the thermionically produced incident electrons. The velocity-analysed scattered electrons are detected by a conventional electron multiplier. The pulses coming out of the detector are fed to standard electronics (preamplifier, amplifier, discriminator) and are then transferred to the memory of a 16-bit personal microcomputer, which is also responsible for the scanning of the voltages in the zoom lenses.

The scattering volume, defined by the intersection of the electron beam with the effusive gas beam, is small compared to the dimensions of the experimental view cone of the electron analyser. The interaction geometry is accordingly taken to remain constant as we change the scattering angle. The background contribution was determined by measuring the spectra at the same scattering angles, but allowing the gas to enter the scattering chamber through a side flange, located far from the collision centre. This contribution was then subtracted from the raw data. The zero-degree angle scattering was checked by measuring the elastic peak area over a 17° range on both the right- and the left-hand side with respect to the electron analyser main geometrical axis. Although a precision mechanism allows the determination of the scattered angle with an accuracy of 0.02° , our angular resolution, defined by the set of apertures in front of the electron analyser, is limited to 0.23° in the present experiment.

The experimental uncertainties are estimated in the following manner. The maximum statistical uncertainty was 3.5% as at least 2300 counts were accumulated at the peak of interest for each scattering angle. Fluctuations in the primary beam current and of the sample pressure were of the order of 1% and 0.5%, respectively. The main source of error is the limited angular resolution which depends on the scattering angle. The determination of the area of the peak is also subject to a 2% error. The overall uncertainty δ , defined as $\delta = (\sum \delta_i^2)^{1/2}$, is equal to 8%.

In the present measurements, the incident electron energy was 1 keV and the energy-loss spectra were obtained in the 1.75° – 6.75° angular range, with an energy resolution of 1.0 eV, as determined by the full width at half maximum for the elastic peak. Although the energy resolution could, in principle, be improved to about 0.5 eV (the limitation is due to the use of a thermionic, non-monochromatic electron source), we decided to sacrifice resolution for intensity, as we wanted to measure all the spectra using the same experimental conditions. This was achieved by using a high fixed pass energy value of 40 eV. The vapour pressure of anthracene at ambient temperature is too low (3.6×10^{-5} mmHg) therefore this molecule was evaporated directly inside the scattering chamber through a resistively heated oven filled with this compound. The molecular beam emerging from the sublimation oven crosses the electron beam at 90° . The residual pressure is of the order of 1.5×10^{-6} Torr. When the sample is introduced, the scattering chamber pressure increases to 6×10^{-6} Torr.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the angle-resolved electron energy-loss spectra of the anthracene molecule measured at scattering angles of 2, 4 and 6° . The spectra extends to an excitation energy of about 45 eV. All the previously available angle-resolved excitation spectra for this molecule extended only up to 12 eV. The experimental conditions for the spectrum obtained at 2.0° (high incident energy, small scattering angle) correspond to a very small K^2 value (close to 0.1 au) and consequently the spectrum resembles an optically excited spectrum. The

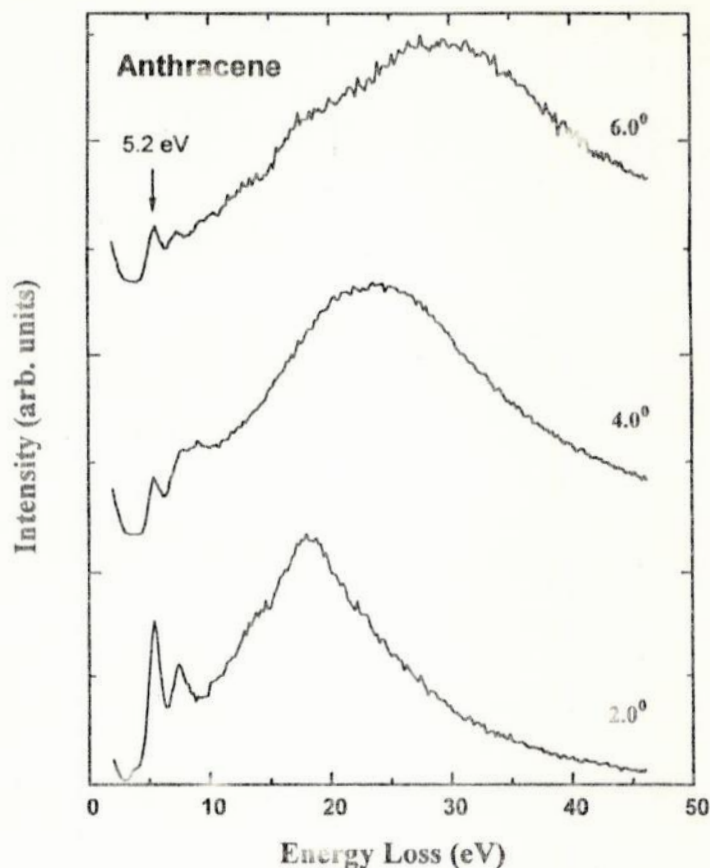


Figure 1. Electron energy-loss spectra for the anthracene molecule measured at different scattering angles.

energy-loss spectrum at 2.0° consists of two intense peaks followed by a broad band centred at about 18 eV. The first peak appears at an energy loss of 5.2 eV and corresponds to a transition from the ground state (1A_g) to the $^1B_{3u}$ state (Man *et al* 1992). The second peak at 7.0 eV has been attributed to a transition to the $^1B_{2u}$ state (Man *et al* 1992). In the 2.0° spectrum it is also possible to observe a weak feature at 3.6 eV. This feature has been observed previously by Allan (1989) and Man *et al* (1992) and assigned to a dipole-allowed transition to the $^1B_{2u}$ state.

Although the principal aim of the present paper was the determination of the inelastic differential cross section and GOS for the $^1B_{3u} \leftarrow ^1A_g$ transition, a few words about the observed angular behaviour of the excitation spectra, presented in figure 1, may be in order. The small-angle spectrum, which covers an energy-loss range corresponding to an average K^2 value of 0.1 au, basically reproduces the features observed with improved energy resolution by Koch and Otto (1969) and Koch *et al* (1971) as well as Man *et al* (1992). As the scattering angle increases, some interesting new features become clearly observable. First, a strong enhancement in intensity takes place around 9 eV; this usually indicates the contribution of dipole-forbidden transitions. These transitions are located above the first ionization potential and their accurate assignment will require the realization of future higher resolution measurements as well as good quality calculations. Second, the intensity

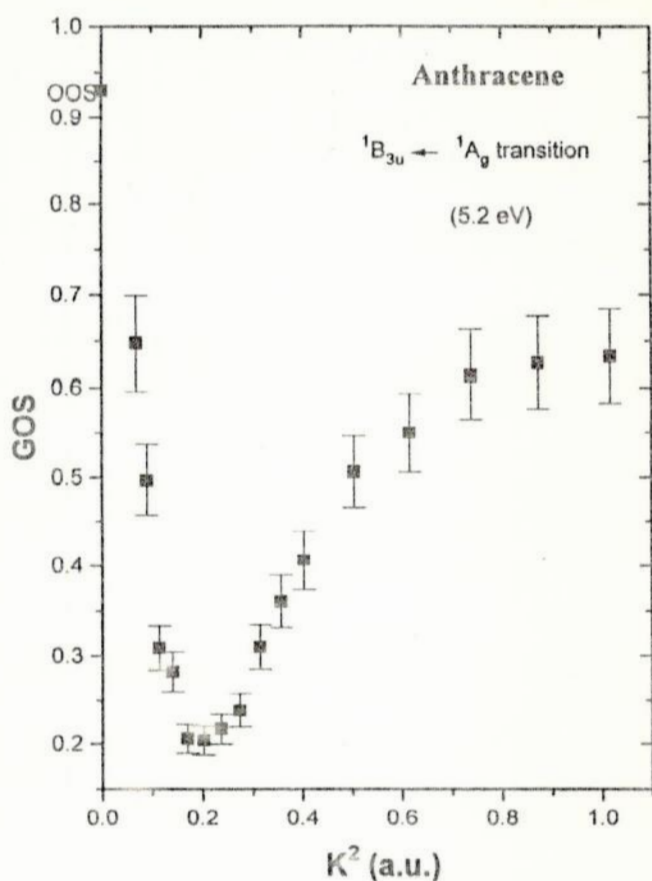


Figure 2. Generalized oscillator strength (GOS) as a function of K^2 for the ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$ transition in anthracene. The data were normalized to the known optical oscillator strength, OOS (Ferguson *et al* 1957).

Table 1. Generalized oscillator strength for the ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$ transition as a function of K^2 for the anthracene molecule normalized to the optical oscillator strength value (Ferguson *et al* 1957).

K^2 (au)	GOS	K^2 (au)	GOS
0	0.93	0.3144	0.31 ± 0.02
0.0689	0.65 ± 0.05	0.3577	0.36 ± 0.03
0.0898	0.50 ± 0.04	0.4037	0.41 ± 0.03
0.1135	0.32 ± 0.03	0.5041	0.51 ± 0.04
0.1400	0.28 ± 0.02	0.6156	0.55 ± 0.04
0.1693	0.21 ± 0.02	0.7282	0.61 ± 0.05
0.2014	0.20 ± 0.02	0.8720	0.63 ± 0.05
0.2363	0.22 ± 0.02	1.0168	0.63 ± 0.05
0.2740	0.24 ± 0.02		

maximum associated with the broad structures above 10 eV changes from approximately 18 eV at 2.0° to 23 eV at 4.0° and 29 eV at 6.0° . The intense and broad structure observed at the smallest scattering angle may be assigned either to transitions originating

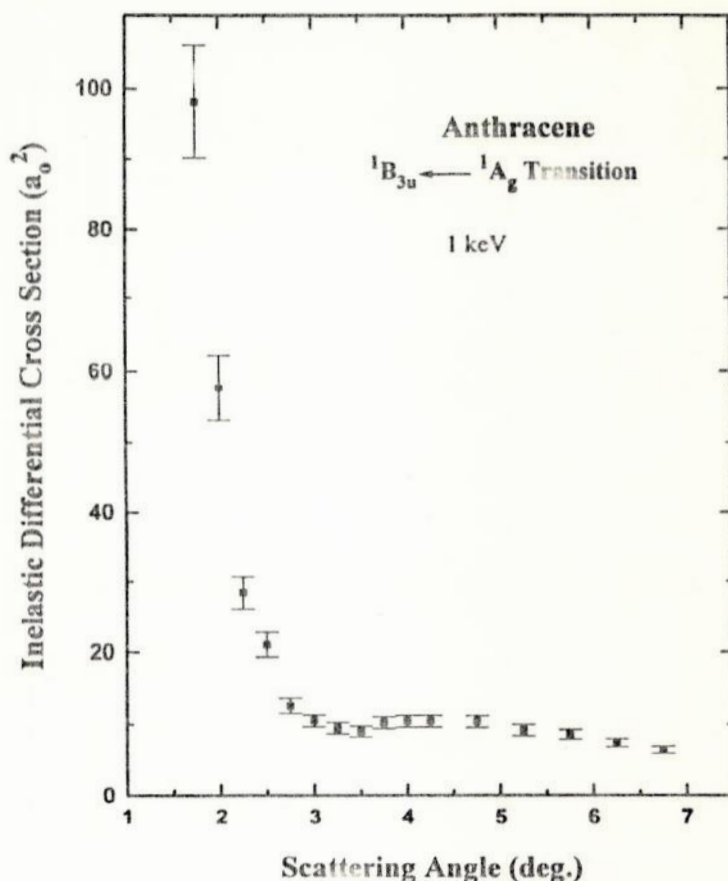


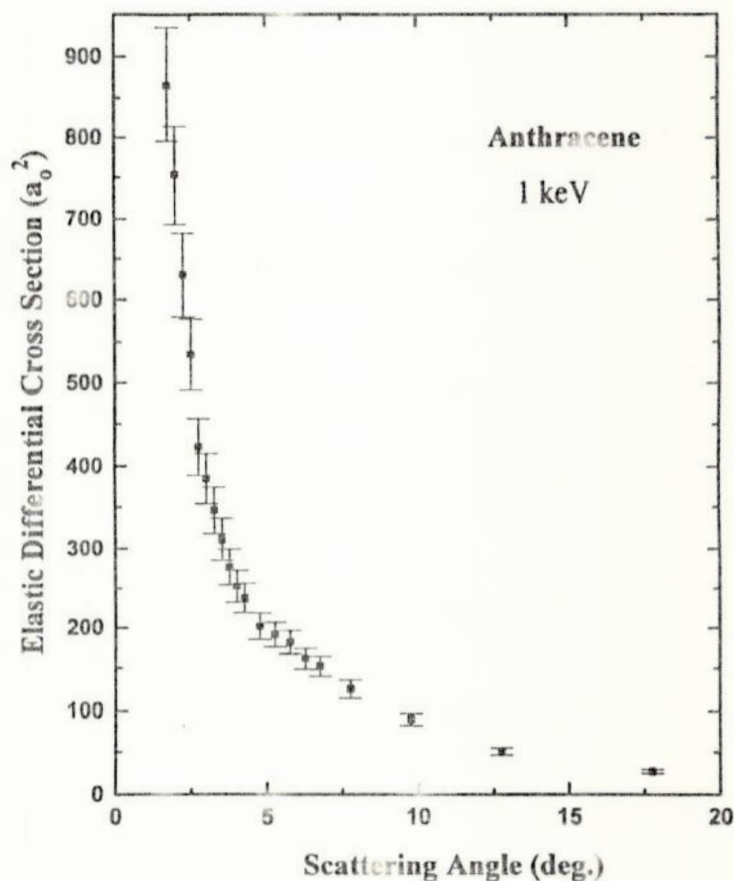
Figure 3. Absolute inelastic differential cross section of anthracene as a function of the scattering angle θ .

from σ electrons or to double excitations of π electrons, in agreement with Koch and Otto (1969). In the absence of any first-principles calculation, we tentatively assign the very broad structures observed at larger angles to dipole-forbidden transitions to shake-up and doubly excited states. At the energy-loss and angular ranges spanned in the present work, the momentum transfer values are still small ($K^2 \leq 1.0$ au) so that contributions from the Bethe ridge (Inokuti 1971) may be discarded. Finally, we observe that while the allowed transition centred at 3.6 eV disappears as the scattering angle increases, the intense structure at 5.2 eV, whose relative intensity decreases at 4.0° , again becomes the dominating feature below the first ionization potential. This behaviour may be associated with the presence of a minimum in the GOS for this transition, as discussed below.

As a first step in the determination of the GOS for the 5.2 eV transition, the area of the corresponding peak was easily deconvoluted. The area of this peak and its ratio with respect to the area of the elastic peak (not shown in figure 1) was determined in the 1.75° – 6.75° angular range. From these values it was possible to calculate the GOS directly from equation (2). The GOS curve as a function of K^2 was extrapolated to $K^2 = 0$ using the universal formula of Msezane and Sakmar (1994). The value obtained was then normalized to the optical oscillator strength (OOS), which corresponds to a value of 0.93 (Ferguson *et al* 1957). The absolute GOS results are presented in figure 2 and in table 1 as a function of K^2 .

Table 2. Absolute inelastic differential cross section of anthracene as a function of the scattering angle θ .

θ (deg)	Inelastic differential cross section (a_0^2)	θ (deg)	Inelastic differential cross section (a_0^2)
1.75	98.13	3.75	10.30
2.00	57.73	4.00	10.53
2.25	28.41	4.25	10.51
2.50	21.05	4.75	10.48
2.75	12.70	5.25	9.33
3.00	10.58	5.75	8.68
3.25	9.59	6.25	7.50
3.50	9.10	6.75	6.51

Figure 4. Absolute elastic differential cross section of anthracene as a function of the scattering angle θ .

From these values, it was now possible to determine the absolute inelastic differential cross section, which is shown as a function of the scattering angle θ in figure 3 and table 2 and the absolute elastic differential cross section of anthracene, which is plotted as a function of the scattering angle θ in figure 4 and table 3.

Table 3. Absolute elastic differential cross section of anthracene as a function of the scattering angle θ .

θ (deg)	Inelastic differential cross section (a_0^2)	θ (deg)	Inelastic differential cross section (a_0^2)
1.75	865.26	4.25	238.62
2.00	753.38	4.75	202.25
2.25	630.36	5.25	191.97
2.50	534.16	5.75	182.12
2.75	422.77	6.25	161.78
3.00	384.66	6.75	152.48
3.25	346.32	7.75	125.58
3.50	311.58	9.75	90.05
3.75	277.85	12.75	51.04
4.00	253.66	17.75	27.77

A strong minimum at $K^2 = 0.2$ au is observed in the GOS results presented in figure 2. The presence of a minimum in the GOS of atoms and molecules has been observed previously and a discussion concerning its physical meaning is still open. Minima in the GOS have been observed in the excitation of argon from the ground state to the $3p^5(4s, 4s')$ excited states by Wong *et al* (1975) and Bielschowsky *et al* (1988) and also in the excitation of xenon to the $5p^56s$ state (Kim *et al* 1968). Its presence was related to the nodal properties of the radial parts of the atomic orbital wavefunctions associated with the initial and final states involved. In the molecular case, a few examples of minima in the GOS have been identified and analysed. A minimum in the GOS has been proposed as a criterion for the identification of the Rydberg character of an excited state as in the work of Miller *et al* (1969). Lassette and White (1958) observed a minimum in the GOS for H_2O and Krauss and Mielczarek (1969) measured the GOS for several transitions in the ethylene molecule in order to diagnose their Rydberg character. More recently, Boechat-Roberty and de Souza (1992) have observed a minimum in the GOS for the ${}^1A_2'' \leftarrow {}^1A_1$ transition in the ammonia molecule at $K^2 = 0.9$ au. The Rydberg character of the transition involved was discussed.

As already pointed out, the excitation spectrum below 10 eV has been measured previously in a high-resolution study by Koch *et al* (1973), which showed the presence of a number of Rydberg series converging to the first ionization potential of anthracene and also to higher IPs. The assignment of the features in the spectrum of anthracene based on their Rydberg character was also suggested by Robin (1985). The experimentally observed minimum in the GOS seems to corroborate the suggested Rydberg character for this transition. Clearly a systematic theoretical work is necessary in order to elucidate this very interesting feature in the GOS.

4. Conclusions

The behaviour of the generalized oscillator strength (GOS) as a function of K^2 has been determined for the ${}^1B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$ transition in anthracene ($C_{14}H_{10}$) by the electron-impact technique using 1 keV incident electrons. A minimum in the GOS for this transition has been observed at $K^2 = 0.2$ au, which can be associated with the Rydberg character of the transition. The absolute elastic and inelastic differential cross sections were also determined. Broad and intense structures observed at large energy losses and at scattering angles $\geq 4.0^\circ$ are tentatively assigned to dipole-forbidden transitions to shake-up and doubly excited states.

Acknowledgments

The authors are grateful for financial support from Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) and Fundação Universitária José Bonifácio (FUJB). Two of us (MLMR and GGBS) would like to acknowledge the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for support.

References

- Allan M 1989 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **48** 219
Bielschowsky C E, de Souza G G B, Lucas C A and Boechat-Roberty H M 1988 *Phys. Rev. A* **38** 340
Boechat-Roberty H M, Bielschowsky C E and de Souza G G B 1991 *Phys. Rev. A* **44** 1694
Boechat-Roberty H M and de Souza G G B 1992 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25** 4641
—1995 *Rev. Brasil. Fís. Aplic. Instrum.* **10** 92
Brion C E, Daviel S, Sodhi R and Hitchcock A P 1982 *Int. Conf. on X-Ray and Atomic Inner-Shell Physics (Eugene, OR)*
Fano U and Cooper J W 1968 *Rev. Mod. Phys.* **40** 441
Ferguson J, Reeves L W and Schneider W G 1957 *Can. J. Chem.* **35** 1117
Inokuti M 1971 *Rev. Mod. Phys.* **43** 297
Joblin C, Léger A and Martin P 1992 *Astrophys. J.* **393** L79
Kim Y K, Inokuti M, Chamberlain G E and Mielczarek S R 1968 *Phys. Rev. Lett.* **14** 1146
Koch E E, Kunstreich S and Otto A 1971 *Opt. Commun.* **2** 365
Koch E E and Otto A 1969 *Opt. Commun.* **1** 47
Koch E E, Otto A and Radler K 1973 *Chem. Phys. Lett.* **21** 501
Krauss M and Mielczarek S R 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 5241
Lassette E N and White E R 1958 *The Ohio State University Research Foundation Report* vol 12
Lassette E N and Skerbele A 1974 *Methods of Experimental Physics* vol 3, ch 7, part B, p 868
Man K F, Trajmar S, McConkey J W, Ratliff J M and Khakoo M 1992 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25** 5245
Miller K J, Mielczarek S R and Krauss M 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 26
Msezane A Z and Sakmar I A 1994 *Phys. Rev. A* **49** 2405
Robin M B 1985 *Higher Excited States of Polyatomic Molecules* (New York: Academic)
Savage B D and Mathis J S 1979 *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* **17** 73
Wong T C, Lee J S and Bonham R A 1975 *Phys. Rev. A* **11** 182