



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

Destruição de Moléculas em Nebulosas Planetárias

Autor(a): Rosicler Neves

Orientador(a): Dra. Heloísa Maria Boechat Roberty

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

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus agradecimentos a todas as pessoas que ajudaram a tornar este trabalho possível:

À Professora Heloisa Boechat, pela orientação em todos os momentos e confiança depositada no meu potencial, sem os quais o desenvolvimento deste trabalho não seria possível.

Aos professores Carlos Farina (IF), François Cuisinier (OV) e Sueli Guillens (OV), pelo tempo, atenção e conhecimento.

A Rosa, secretária do OV, por sua dedicação ao trabalho, atenção e competência profissional que muito me ajudou na solução de problemas administrativos acadêmicos.

A Luís Carlos, meu mais fiel amigo, por seu apoio, por sua paciência, por seu estudo e pesquisa em conjunto e por todo seu amor e carinho.

Aos amigos Annelisie, Bruno, Daniel, Diana, Graziela, Lê, Magno, Rafael, Sandrinho, Tiago, Wailã e a todos os colegas do Valongo e do Instituto de Física que me acompanharam e me apoiaram nessa trajetória, sem os quais esta caminhada teria sido infinitamente mais difícil.

As queridas amigas Bia e Juliana pela amizade, carinho, horas de conversas e incentivo que foram fundamentais para que eu tivesse ânimo e persistência para a conclusão do Curso de Graduação e deste Projeto.

Aos amigos Ana Mônica, Rafael Pinotti, Regina e Sergio Pilling, pela amizade, pelo tempo e discussões a cerca do tratamento dos dados.

À Equipe de funcionários e profissionais do Laboratório Nacional de Luz Síncroton, LNLS.

A minha adorável mãe

RESUMO

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs) presentes em nebulosas planetárias sofrem a interação da radiação Ultravioleta (UV) e Raios-X, provenientes da estrela central, que provocam a excitação, ionização e dissociação destas moléculas.

Neste trabalho estudamos a fotodissociação de um PAH, a molécula metil-antraceno ($C_{14}H_9CH_3$) usando fótons UV e Raios-X. Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas, SP. Foram obtidos espectros de massa fazendo uso da técnica de coincidência elétron-íon, onde os fragmentos iônicos da molécula foram identificados e as abundâncias relativas de cada fragmento foram determinadas.

Observamos que o metil-antraceno é muito resistente aos fótons UV, fragmentando-se pouco. O que confirma que os PAHs absorvem no UV, rearranjam-se internamente e imitem no infravermelho. No entanto, observamos que a molécula é muito destruída quando usamos Raios-X, produzindo íons mais leves. A identificação dos fragmentos nos espectros de massa também nos permitiu verificar que radicais e moléculas detectados na nebulosa planetária CRL 618 - como o C_4H_2 , C_6H_2 , C_4HCH_3 e C_2HCH_3 - são produtos da fotofragmentação da molécula metil-antraceno. Este resultado nos leva a supor que estes fragmentos podem ser resultantes da fotodissociação de outros PAHs metilados, corroborando com outros resultados na literatura que sugerem a existência deste grupo molecular no meio interestelar.

Palavras – chaves: meio interestelar, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), fotodissociação e astroquímica.

ABSTRACT

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) presents in planetary nebula suffer the interaction of the Ultraviolet radiation (UV) and X-Ray, coming of the central star, that provoke the excitement, ionization and dissociation of these molecules.

In this work we studied the photodissociation of a PAH, the molecule methyl-anthracene ($C_{14}H_9CH_3$) using photons UV and X-Ray. The experiments were accomplished at the Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS), located in Campinas, SP. They were obtained mass spectra making use of the technique of coincidence electron-ion, where the ionic fragments of the molecule were identified and the relative abundances of each fragment were determined.

We observed that the methyl-anthracene is very resistant to the photons UV. However, we observed that the molecule is more destroyed when we used X-Ray, producing lighter ions. The identification of the fragments also allowed us to verify that the radicals detected in the planetary nebula CRL 618 - as the C_4H_2 , C_6H_2 , C_4HCH_3 and C_2HCH_3 - are products of the photofragmentation of the molecule methyl-anthracene. According to the results we suppose that those fragments can be fragments can be resulted of the photodissociation of another methyl PAHs, corroborating with other results in the literature that suggest the existence of this molecular group in the interestelar medium.

Words - keys: Interestelar medium, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), photodissociation and astrochemistry.

SUMÁRIO

Agradecimentos	ii
Dedicatória	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Índice	vi
Índice de Figuras	viii
Índice de Tabelas	x

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I – O Meio Interestelar	3
1.1 – O Meio Interestelar	3
1.2 – Nucleossíntese e a Evolução Química do Meio Interestelar	7
1.3 – Moléculas Interestelares	9
1.4 – Destrução de Moléculas Interestelares	11
1.5 – A Astroquímica ou Astrofísica Molecular	11
CAPÍTULO II – Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria	12
2.1 – Radiação Eletromagnética	12
2.2 – Absorção e Emissão de Radiação	12
2.3 – Processos de Excitação e Ionização.....	16

CAPÍTULO III – Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) no Meio Interestelar	20
3.1 – As Bandas Infravermelhas não Identificadas (unidentified infrared emission band – UIR) e a Hipótese dos PAHs	20
3.1.1 – PAHs e suas Propriedades Gerais	21
3.1.2 – Fontes de PAHs	24
3.2 – A Molécula Metil-antraceno no Meio Interestelar	24
3.3 – A Nebulosa Proto-Planetária CRL 618	28
CAPÍTULO IV – Método Experimental	31
4.1 – Radiação Síncrotron	31
4.1.1 – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)	33
4.1.2 – Linha TGM	35
4.2 – Espectrômetro por Tempo de Vôo	36
4.2.1 – Equações de Wiley-Mclarem para o cálculo do tempo de Vôo	36
4.2.1.1 – Cálculo do Tempo de Vôo t_s (região I)	37
4.2.1.2 – Cálculo do Tempo de Vôo t_d (região II)	39
4.2.1.3 – Cálculo do Tempo de Vôo t_D (região III)	40
4.2.1.4 – Definição da Resolução de Massa	41
4.3 – Técnica Experimental: PEPICO	42
4.4 – Tratamento de Dados	43
4.4.1 – Calibração dos Espectros	44
4.4.2 – Obtenção do Rendimento Iônico Parcial (PIY)	45

CAPÍTULO V – Resultados e Análises	47
5.1 – Amostra	47
5.2 – Fragmentação Iônica na Camada de Valência	47
5.3 – Fragmentação Iônica após Ionização do C1s	54
CAPÍTULO VI – Conclusões e Perspectivas	60
REFERÊNCIAS	62

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1.1 – Nebulosa Cabeça de Cavalo	5
Figura 1.2 – Nebulosa Retângulo Vermelho	6
Figura 1.3 – Esquema simplificado da evolução estelar	8

CAPÍTULO III

Figura 3.1 – Espectro das bandas infravermelhas não Identificadas	20
Figura 3.2 – Estrutura de diversos hidrocarbonetos policíclicos Aromáticos	23
Figura 3.3 – Bandas de Emissão Observadas de Moléculas PAHs	25
Figura 3.4 – Bandas de Emissão Observadas de Moléculas PAHs	26
Figura 3.5 – Comparação dos Espectros de Emissão de Moléculas PAHs e Objetos Astronômicos	27
Figura 3.6 – Nebulosa proto-planetária CRL 618	29
Figura 3.7 – Modelo da nebulosa proto-planetária CRL 618	29

CAPÍTULO IV

Figura 4.1 – Esquema do cone de radiação	31
Figura 4.2 – Nebulosa do Carangueijo	32
Figura 4.3 – Anel de armazenamento, LNLS	34
Figura 4.4 – Localização das linhas nas instalações do LNLS	35
Figura 4.5 – Espectrômetro utilizado nas instalações do LNLS	36

Figura 4.6 – Esquema simplificado de um espectrômetro por tempo de voo	37
--	----

CAPÍTULO V

Figura 5.1 – Estrutura da molécula metil-antraceno	47
Figura 5.2 – Espectro da Intensidade dos Fragmentos em Função do Tempo de Voo na energia de 12 eV	48
Figura 5.3 – Espectro da Intensidade dos Fragmentos em Função do Tempo de Voo na energia de 21.21 eV	48
Figura 5.4 – Espectro da Intensidade dos Fragmentos em Função do Tempo de Voo na energia de 275 eV	49
Figura 5.5 – Espectro da Intensidade dos Fragmentos em Função do Tempo de Voo na energia de 310 eV	49
Figura 5.6 – Espectro de massa da molécula metil-antraceno, 12 eV	51
Figura 5.7 – Espectro de massa da molécula metil-antraceno, 21.21 eV	52
Figura 5.8 – Espectro de massa da molécula metil-antraceno, 275 eV.....	53
Figura 5.9 – Espectros de massa da molécula metil-antraceno, 310 eV.....	55
Figura 5.10 – Surgimento de fragmentos para Energias mais altas	56
Figura 5.11 – Fragmentos de carga simples do espectro em 275 eV e 310 eV	56
Figura 5.12 – Produção de Estruturas mais largas com o aumento da energia	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Relação entre densidade n pelo número de partículas contidas em um “copo” do meio interestelar	3
Tabela 1.2 - Relação entre os valores médios para a densidade de partícula, a Temperatura e a pressão nessas regiões	4
Tabela 1.3 - Tabela de moléculas detectadas até o momento.....	9
Tabela 4.1 - Características do aparato experimental utilizado neste trabalho.....	34
Tabela 4.2 - Características principais da linha TGM.....	35
Tabela 5.1 - Rendimento iônico parcial em função da energia dos fótons.....	57

Introdução

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs) estão presentes em toda a biosfera terrestre, uma vez que são produzidos durante a combustão de quase qualquer tipo de material orgânico. O interesse pelo estudo dos PAHs deve-se, especialmente, aos efeitos nocivos causados em nosso meio ambiente uma vez que são agentes poluidores e cancerígenos.

No espaço, até o momento, os PAHs são as maiores moléculas conhecidas, supondo-se que sejam as moléculas orgânicas mais abundante no meio interestelar. Intimamente entrelaçados com a poeira, os PAHs são formados durante a evolução estelar. Resultados recentes (Cernicharo *et al.* 2001) sugerem que a formação dos PAHs está ligada a processos químicos que ocorrem após a fase do ramo assintótico das gigantes (AGB). Estes mesmos resultados sugerem também que durante a transição da fase AGB à fase nebulosa planetária cria-se um ambiente químico que culmina na formação dos portadores das bandas de emissão infravermelha não identificadas (UIR).

A evolução de objetos de transição entre a fase AGB e a fase de nebulosas planetárias é conhecida como excepcional, onde a grande perda de massa determina a morfologia básica, a cinemática e a química da nebulosa planetária em formação. A nova formação dos envoltórios é decretada de forma crucial durante a ejeção de massa que ocorre ao final da fase AGB. Simultaneamente com a erosão dos envoltórios da AGB por ventos de alta velocidade, fótons ultravioleta (UV) e raios-X provenientes da estrela central atuam nos envoltórios neutros, ionizando e fragmentando as moléculas do gás e proporcionando um interessante ambiente fotoquímico que pode conduzir a formação de novas moléculas (Woods *et al.* 2003).

A nebulosa CRL 618 é um exemplo de uma nebulosa proto-planetária com envoltório molecular espesso ao redor de uma estrela tipo BO e uma ultracompacta região III. Nesta nebulosa foi detectada, pela primeira vez, a molécula benzeno – a unidade básica dos PAHs. Além do benzeno também foram detectados os radicais $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}$, C_4H_2 , C_6H_2 (Cernicharo *et al.* 2001).

A detecção do benzeno e dos demais fragmentos indica que as condições na CRL 618 são favoráveis a um rico e diverso ambiente químico.

Voit (Voit, 1992) analisou teoricamente a destruição e a sobrevivência dos PAHs sujeitos a fótons com altas energias em núcleos ativos de galáxias e sugeriu que fossem feitos estudos em laboratório das conseqüências da interação de Raios X com moléculas PAHs, de modo a permitir a correta compreensão dos processos.

Recentemente (Vijh *et al.* 2004) foi detectada uma banda de luminescência azul na nebulosa Retângulo vermelho, muito semelhante a luminescência proveniente das moléculas antraceno e pireno, reforçando a possível existência destas moléculas no meio interestelar.

O trabalho descrito neste projeto, consiste no estudo da fragmentação de uma das possíveis moléculas PAHs presentes no meio interestelar. Foi realizado um estudo experimental, envolvendo a fragmentação induzida por fótons da molécula metil-antraceno. O estudo desta molécula foi baseado na utilização da espectrometria de massa por tempo de voo (TOF-MS), na faixa do UV e Raios-X.

Este projeto apresenta-se com a seguinte estrutura: no capítulo I estão descritas as principais características do meio interestelar e o ciclo de vida das estrelas, poeira e gás. No capítulo II constam os fundamentos teóricos da interação da radiação com a matéria. O capítulo III aborda os detalhes de montagem e técnicas experimentais. No capítulo IV estão descritas as metodologias utilizadas para o tratamento dos dados. O capítulo V apresenta os resultados e análises dos resultados obtidos. Finalmente, no capítulo VI estão descritas as principais conclusões e perspectivas futuras para o projeto.

Capítulo I – O Meio Interestelar

1.1 - O Meio Interestelar

O meio interestelar é composto basicamente de gás, poeira, plasma e campo magnético sujeitos ao campo de radiação das estrelas próximas, assim como raios cósmicos.

O material interestelar está concentrado em um disco fino, com volume da ordem de 10^{66} cm^3 e uma espessura da ordem de 300 pc (Maciel, 2002). O gás atômico e molecular e os grãos são condensados em nuvens (Maciel, 2002). Nesta região existem muitas estrelas brilhantes do tipo espectral O e B, cujo campo de radiação pode aquecer e ionizar o gás e os grãos de poeira.

A característica mais marcante do meio interestelar é, provavelmente sua densidade. O material que preenche o espaço entre as estrelas é extremamente tênue, em comparação com as densidades comuns de laboratório e mesmo em relação a outros objetos astronômicos. O Meio Interestelar é composto de regiões densas e difusas, além de um meio ainda mais rarefeito permeando estas regiões. Na tabela 1.1 estão relacionadas a densidade n , medida em um número de partículas por cm^3 e o número total de partículas contidas em um “copo” de material interestelar.

Tabela 1.1 – Relação entre a densidade n pelo número de partículas contidas em um “copo” de meio interestelar. (Maciel, 2002)

Região	$n \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	partículas/copo
Interior solar	7×10^{26}	1×10^{29}
Água	3×10^{22}	8×10^{24}
Ar	2×10^{19}	6×10^{21}
Fotosfera solar	1×10^{17}	3×10^{19}
Atmosfera (M5 III)	2×10^{15}	6×10^{17}
Envelope circunstelar (M)	1×10^8	2×10^{10}
Região IS densa	1×10^4	2×10^6
Região IS difusa	10	2×10^3
Meio internuvem	0,1	20
Gás coronal/MIG	10^{-4}	2×10^{-2}

Note-se que os melhores vácuos obtidos em laboratório correspondem a pressões da ordem de 10^{-9} Torr $\sim 10^{-6}$ dina/cm², correspondendo a uma densidade de cerca de 10^7 partículas por cm³. Assim, um copo de vácuo contém cerca de 2×10^9 partículas/cm, isto é, muito mais do que qualquer situação usual no meio interestelar.

Mesmo as regiões interestelares densas são, por exemplo, muitas ordens de grandeza mais diluídas do que as atmosferas típicas das estrelas.

A tabela 1.2 relaciona valores médios para a densidade de partículas n (cm⁻³), a temperatura T(K) e a pressão P (dina/cm²) nessas regiões. Vemos que as regiões de baixa pressão I, III e V têm pressões semelhantes, ocupando todo o espaço interestelar, enquanto que as regiões de alta pressão II e IV estão imersas no espaço interestelar geral.

Tabela 1.2 – Relação entre os valores médios para a densidade de partícula, a temperatura e a pressão nessas regiões

Região	n (cm ⁻³)	T(K)	P(dina/cm ²)
I - Nuvens difusas	10	100	10^{-13}
II - Nuvens moleculares densas	10^4	<100	10^{-11}
III - Meio internuvens	10^{-1}	10^4	10^{-13}
IV - Regiões de H ionizado	10^2	10^4	10^{-10}
V - Gás coronal	10^{-2}	10^5	10^{-13}

A semelhança da pressão revela outra característica do meio interestelar, isto é, a densidade de energia média de seus constituintes é similar. De fato, a densidade de energia dessas regiões, incluindo o campo de radiação, os raios cósmicos e o campo magnético, é da ordem de $0,5 - 1,0$ eV/cm³.

Quando a densidade da nuvem interestelar é muito baixa sua detecção é possível principalmente pela emissão em rádio do H neutro HI em 21 cm, ou pela absorção da radiação de estrelas distantes na direção da nuvem. Esta foi a maneira inicial de estudar este tipo de nuvem e, na verdade, a única durante muito tempo. Recentemente a extensão do espectro observado ao ultravioleta permitiu a análise de muitas linhas importantes do meio interestelar, antes inacessíveis.

Uma nuvem contendo gás e grãos não esteja associada a estrelas brilhantes pode absorver a radiação do campo interestelar apresentando-se a nós como nebulosas escuras. Temos como exemplo desta nebulosa a Nebulosa da Cabeça de Cavalo, na constelação de Órion.

Caso a nuvem de grãos esteja associada a estrelas moderadamente quentes, com temperaturas efetivas $\sim 25\ 000\text{K}$, os grãos poderão espalhar a radiação estelar, formando uma nebulosa de reflexão.

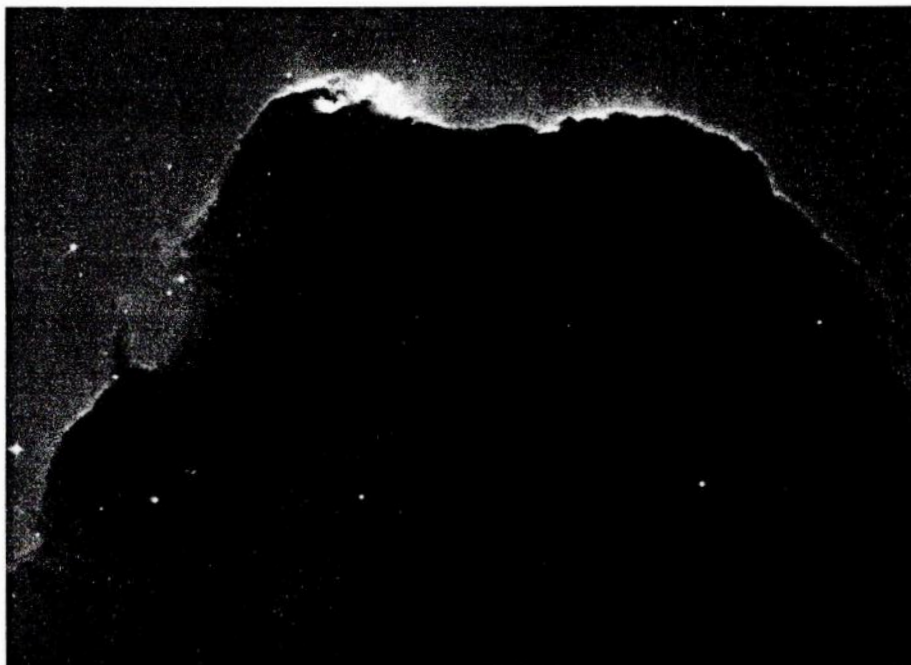


Figura 1.1- Nebulosa Cabeça de Cavalo

Quando a nebulosa está associada a estrelas muito quente, temperaturas efetivas $> 25\ 000\ \text{K}$, o gás em torno encontra-se fotoionizado e a nebulosa é uma nebulosa difusa ou região HII.

Geralmente associadas a regiões HII, mas invisíveis em imagens ópticas, estão as nuvens moleculares. Estas nuvens são essencialmente nuvens de gás e poeira com densidades relativamente altas, $n \geq 10^4\ \text{cm}^{-3}$, e temperatura cinética relativamente baixa, $\sim 10 - 100\text{K}$. A detecção destas nuvens só foi possível a partir do desenvolvimento de técnicas radioastronômicas, como a detecção em microondas das moléculas como CO, OH e NH₃.

No processo da evolução estelar, acredita-se que estrelas com massas da ordem de uma massa solar ou pouco mais terminam sua vida ejetando suas camadas externas, tornando-se nebulosas planetárias. As estrelas centrais destas nebulosas são objetos muito quentes, temperatura efetiva $\geq 30\ 000\text{K}$, emitem intensos campos de radiação Ultravioleta e Raios-X, que ionizam o material das camadas ejetadas mais próximas e fotodissocia as moléculas, formando as denominadas regiões de fotodissociação (PDRs).

As regiões menos densas e quentes ou meio internuvens, são previstas teoricamente, embora sua detecção seja mais difícil. Existe também um gás muito diluído e quente que preenche o espaço interestelar, denominado gás coronal, detectado a partir de observações de algumas linhas de absorção de íons.

Estrelas com massas maiores do que cerca de nove massas solares terminam suas vidas ejetando toda sua massa, em uma explosão de supernova. O gás nesta região é ionizado basicamente pelas colisões entre o material ejetado e o meio interestelar. A emissão de radiação ocorre principalmente por processos não térmicos.

Os grãos interestelares são os principais responsáveis pela polarização da radiação das estrelas, devendo estes estar alinhados segundo uma direção preferencial. Isto pode ser feito por um campo magnético. No entanto, trata-se de um campo fraco com intensidade $B \sim 10^{-6}$ Gauss, que possui um papel importante na dinâmica do meio interestelar e na formação de estrelas.

Finalmente, o espaço interestelar sofre ação dos raios cósmicos, partículas de alta energia como prótons, elétrons e núcleos de elementos pesados, que atravessam o disco com velocidades próximas à velocidade da luz.

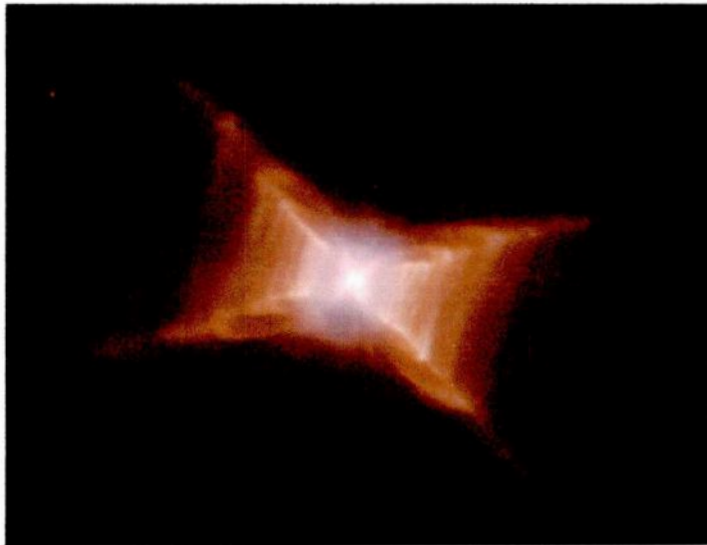


Figura 1.2- Nebulosa Retângulo Vermelho

1.2 - Nucleossíntese e a Evolução Química do Meio Interestelar

A nucleossíntese primordial produziu essencialmente os isótopos H, D, ^3H , ^3He , ^4He e ^7Li . Supõe-se que a formação destes isótopos ocorreu nos primeiros minutos após o Bing-Bang. No entanto, a nucleossíntese estelar ocorre constantemente em estrelas, como na queima de H em He ou nos processos nucleossintéticos associados às explosões de supernovas. Já a nucleossíntese interestelar inclui os processos pelos quais a interação dos raios cósmicos com o gás interestelar produz os elementos leves Li, Be e B, denominado processo de espalação.

Os elementos mais pesados foram formados no interior das estrelas, quando estas interrompem a queima nuclear com a formação de um caroço de carbono e oxigênio. As estrelas mais massivas, entre oito e 100 massas solares, que correspondem aos tipos espectrais O,B, continuam a queima dos elementos pesados com a queima do carbono à temperaturas da ordem de 10^9K . De modo geral as reações de queima dos elementos pesados prosseguem até o ^{56}Fe .

Após a formação dos elementos do grupo do Fe, estas estrelas sofrem um colapso do núcleo, produzindo uma onda de choque que leva à nucleossíntese explosiva. Estes processos modificam fortemente a composição química das estrelas. Quando as estrelas massivas atingem o estágio de supernova, os elementos novos e os elementos mais pesados voltam ao meio interestelar e o enriquecem, tornando as estrelas das gerações subseqüentes mais ricas em elementos químicos que não sejam o He e o H. Em astronomia estas estrelas são denominadas ricas em “metais”. As estrelas massivas sofrem também com ventos estelares intensos o que pode afetar bastante a composição química pré-supernova. Um resultado importante da evolução destas estrelas refere-se à fração ejetada dos diferentes elementos em função da massa da estrela.

A contribuição de estrelas muito massivas à nucleossíntese pode se restringir aos elementos ejetados nos ventos estelares, como C, N,O e Ne, uma vez que estas podem formar buracos negros.

As estrelas de massas pequenas e intermediárias ($M < 8$ massas solares) têm um papel importante na queima de H e He, produzindo principalmente He, C, N. Após deixar a seqüência principal, a estrela tem um núcleo inerte de He, circundado por uma camada de queima de H. Com o prosseguimento da evolução, inicia-se no ramo das gigantes a queima de He, que se processa até a formação de um caroço inerte de C e O,

circundado por camadas sucessivas de queima de He e H, já no ramo AGB, *asymptotic giant branch* (Maciel, 2002).

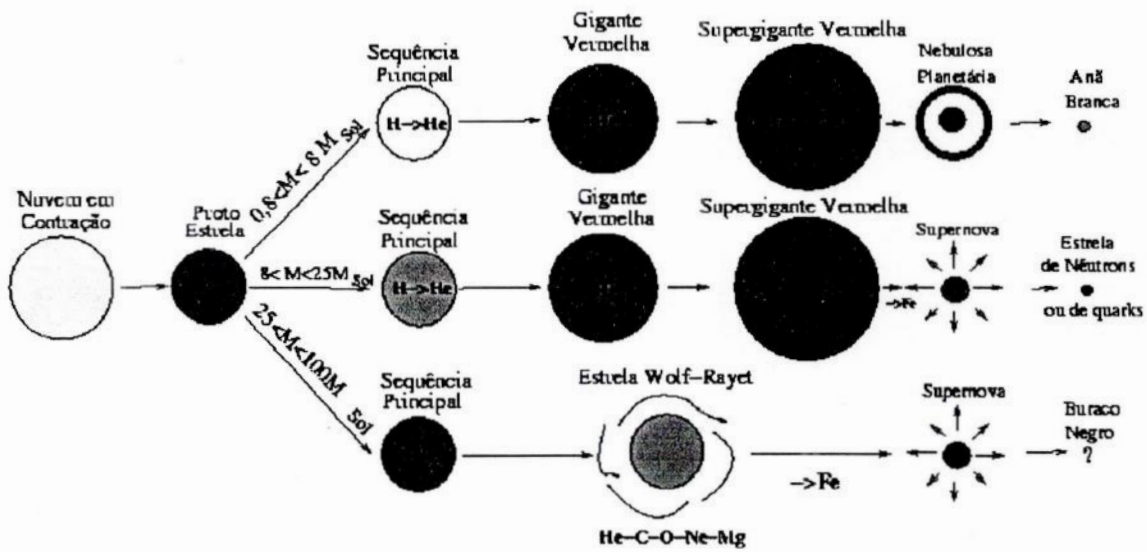


Figura 1.3- Esquema simplificado da evolução estelar

Os processos mais importantes que ocorrem nestas estrelas são os eventos de dragagem, em que zonas convectivas penetram nas camadas inferiores as estrelas e trazem algumas espécies até as camadas mais externas, modificando portanto a composição química das atmosferas futuramente ejetadas como nebulosas planetárias.

Apesar do enriquecimento do meio Interestelar por ejeção de matéria nos últimos estágios da evolução estelar, a reciclagem de matéria entre o meio e as estrelas não é total. Devido à gravidade, parte do material permanece condensado sob a forma de planetas, anãs brancas, estrelas de nêutrons e buracos negros.

Com o enriquecimento do meio interestelar com metais, vai se acumulando a poeira interestelar, caracterizada por partículas sólidas de carbono e silicato de ferro e magnésio isto é grãos.

A evolução química descrita anteriormente aborda a composição química das estrelas, gás, em termos da produção dos elementos pelas estrelas e do processo de ejeção e mistura dos elementos no meio interestelar. A partir do meio interestelar são formadas as estrelas. Estas estrelas evoluem, produzem novos elementos, pelo processo de nucleossíntese estelar, sofrem perda de massa em várias etapas de sua evolução e finalmente devolvem o material ao meio interestelar a menos dos restos inertes, alterando a composição química do gás.

1.3 - Moléculas Interestelares

A presença de moléculas e íons como CN, CH e CH⁺ no meio interestelar era conhecida desde a primeira metade do século passado. No entanto, a detecção de espécies mais abundantes ocorreu somente na década de 70, como por exemplo, a molécula H₂. Outras espécies abundantes, como: OH (hidroxila), vapor de água (H₂O), amônia (NH₃), formaldeído (H₂CO) e o monóxido de carbono (CO) foram detectadas alguns anos antes.

Atualmente, cerca de 130 moléculas são conhecidas. Estas moléculas foram observadas nos objetos: regiões HII, nuvens interestelares, remanescentes de supernova, cometas, atmosferas planetárias, nebulosas planetárias e galáxias ativas. Na tabela 1.3 constam as espécies moleculares, contendo de 2 a 13 átomos, detectadas até então.

No meio interestelar, as moléculas estão principalmente concentradas nas nuvens densas ou nuvens moleculares. São geralmente moléculas orgânicas e apresentam uma grande variedade, compreendendo hidretos, óxidos simples, sulfetos, derivados de acetileno, aldeídos, álcoois, éteres, moléculas cíclicas e radicais.

Tabela 1.3 - Tabela de moléculas detectadas até o momento.

Diatômicas

H₂ AlF AlCl C₂ CH CH⁺ CN CO CO⁺ CP CSi HCl KCl NH NO NS NaCl
OH PN PO SO SO⁺ SiC SiN SiO SiS CS HS SH

Triatômicas

C₃ C₂H C₂O C₂S CH₂ C₂H₂ C₄H₄ C₂H₆ HCS⁺ HOC⁺ H₂O H₂S HNC HNO
MgCN MgNC N₂H⁺ N₂O NaCN OCS SO₂ c-SiC₂ CO₂ NH₂ H₃⁺ HCN HCO

Quatro Átomos

c-C₃H l-C₃H C₃N C₃O C₃S C₂H₂ CH₂D⁺ HCCN HCNH⁺ HNCO HNCS
HOCO⁺ H₂CO H₂CN H₂CS H₃O⁺ NH₃

Cinco Átomos

C₅ C₄H C₄Si l-C₃H₂ c-C₃H₂ CH₂CN CH₄ HC₃N HC₂NC HCOOH H₂CHN
H₂C₂O H₂NCN HNC₃ SiH₄ H₂COH⁺

Seis Átomos

C_5H C_5O C_2H_4 CH_3CN CH_3NC CH_3OH CH_3SH HC_3NH^+ HC_2CHO NH_2CHO
 $l-H_2C_4$

Sete Átomos

C_6H CH_2CHCN CH_3C_2H HC_5N $HCOCH_3$ NH_2CH_3 $c-C_2H_4O$

Oito Átomos

CH_3C_3N $HCOOCH_3$ CH_3COOH C_7H H_2C_6

Nove Átomos

CH_3C_4H CH_3CH_2CN $(CH_3)_2O$ CH_3CH_2OH HC_7N C_8H

Dez Átomos

CH_3C_5N $(CH_3)_2CO$ NH_2CH_2COOH

Onze Átomos

HC_9N

Doze Átomos

C_6H_6

Treze Átomos

$HC_{11}N$

Nas nuvens moleculares a alta densidade de gás e poeira bloqueiam os raios ultra-violeta, formando em seu interior um ambiente propício para reações químicas de síntese. Nestas nuvens há a presença de moléculas de cadeias de átomos de carbono.

No contorno das regiões HII, são detectadas moléculas como HCN, NH_3 , SO_2 , CH_3OH , OH e H_2CO .

1.4 - Destruição de Moléculas Interestelares

As reações químicas dos elementos no meio interestelar se limitam a regiões específicas com condições apropriadas, visto que na grande parte do meio interestelar a existência de moléculas é impossível. Os principais processos de destruição de moléculas interestelares são a fotodissociação e a dissociação colisional.

A fotodissociação tem, por exemplo, reações do tipo:



As moléculas em nuvens interestelares, por exemplo, que não são protegidas pelos grãos de poeira, podem ser destruídas pela radiação ultravioleta em escala de tempo relativamente curtas, da ordem de algumas centenas de anos.

Em regiões onde os fótons ultravioletas não conseguem chegar, devido à absorção pelos grãos, o processo dominante de dissociação molecular é o colisional. O interior de nuvens densas, por exemplo, favorece a ocorrência de reações na fase gasosa com a eventual dissociação de moléculas.

Alguns processos dinâmicos no meio interestelar como ondas de choque podem favorecer a formação de moléculas, fornecendo a energia necessária para superar a barreira de energia de ativação. Se o choque for suficientemente intenso, com velocidade de algumas dezenas de Km/s, as colisões poderão ocasionar a dissociação de moléculas.

1.5 - A Astroquímica ou Astrofísica Molecular

A astroquímica é atualmente um dos mais dinâmicos campos de pesquisa em astrofísica, envolvendo:

- i) observações de transições moleculares no meio interestelar, estrelas, etc;
- ii) desenvolvimentos de projetos em laboratório, como o estudo de propriedades de espécies moleculares, reações químicas, espectroscopia, fotodissociação;
- iii) estudos teóricos de cinética de reações de interesse astrofísico, espectroscopia molecular;
- iv) estudo das condições de excitação nos diversos sítios astronômicos; e,
- v) o efeito geral sobre o meio interestelar e a evolução galáctica.

Capítulo II - Interação da Radiação eletromagnética com a Matéria

2.1 – Radiação eletromagnética

Maxwell foi o primeiro a concluir, em 1855, que a luz poderia ser tratada como uma onda eletromagnética, com dois campos E (elétrico) e B (magnético) oscilando perpendicularmente à direção de propagação x descrita por:

$$E = E_0 \text{sen}(wt - kx) \quad (2.1)$$

$$B = B_0 \text{cos}(wt - kx) \quad (2.2)$$

onde w é a frequência angular $w = 2\pi\nu$ e k é o número de onda $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.

2.2 – Absorção e emissão de radiação

Sejam os processos de absorção e emissão da radiação eletromagnética por um átomo ou molécula (Pauling & Wilson 1985; Bardsen, Joachain 1989), envolvendo os níveis m e n com energias E_m e E_n , respectivamente.

A frequência ν está relacionada com a separação de energia, ΔE , entre os estados m e n :

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu \quad (2.3)$$

O processo de absorção ocorre numa região de dimensão de aproximadamente $200 \times 10^{-9}\text{m}$ (ultravioleta), durante um tempo (t_1) muito curto, porém não desprezível. Assim, uma descrição quântica do processo de absorção de um fóton por um átomo ou molécula, durante o intervalo de tempo t_1 , pode ser realizada a partir e do uso da teoria de perturbação dependente do tempo, da equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.4)$$

onde: $H = H(q,t)$ e Ψ representa a função de onda do sistema de partículas.

Admitindo-se que o hamiltoniano do sistema (H) possa ser separado em H_0 , que representa a Hamiltoniana do sistema não perturbado, parte independente do tempo e H' , que representa a perturbação gerada pela onda eletromagnética, parte dependente do tempo.

$$H = H_0 + H' \quad (2.5)$$

Substituindo 2.6 na equação 2.5, temos:

$$(H_0 + H')\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2.6)$$

As autofunções de H_0 satisfazem à seguinte expressão:

$$H_0 \psi_n^0 = i\hbar \frac{\partial \psi_n^0}{\partial t} \quad (2.7)$$

Expandindo $\psi_n(q, t)$, em função das ψ_n^0 temos:

$$\psi_n(q, t) = \sum_n c_n(t) \psi_n^0(q, t) \quad (2.8)$$

Substituindo a equação (2.8) na equação (2.6) obtém-se:

$$\sum_n c_n(t) H' \psi_n^0 = i\hbar \sum_n \frac{dc_n}{dt} \psi_n^0 \quad (2.9)$$

Multiplicando-se os dois lados da equação por ψ_n^{0*} , fazendo a integração sobre as coordenadas q e considerando a condição de ortogonalidade das funções de onda, obtemos:

$$\frac{dc_n}{dt} = -\left(\frac{i}{\hbar}\right) \sum_n c_n \langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle \quad (2.10)$$

Considerando-se um sistema atômico ou molecular sujeito a perturbação H' de um campo eletromagnético.

A perturbação H' pode ser expressa por:

$$H' = -\sum_j \frac{e}{m_j c} \vec{A}_j \vec{P}_j \quad (2.11)$$

onde \vec{A}_j é o potencial vetor e $\vec{P} = -i\hbar\nabla_j$

Assim, os elementos de matriz da equação (2.10) a serem calculados são:

$$\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle = \left\langle \psi_m^0 \left| -\sum_j \frac{e}{m_j c} \vec{A}_j \vec{P}_j \right| \psi_n^0 \right\rangle \quad (2.12)$$

Considerando que o campo consiste de luz plano-polarizada, de forma que as componentes A_y e A_z sejam nulas e assumindo A_x constante em torno do alvo, após manipulações matemáticas, temos que:

$$\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle = -\left(\frac{i}{c\hbar}\right) A_x (E_m - E_n) X_{mn} e^{i\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar}\right)t} \quad (2.13)$$

onde $X_{mn} = \left\langle \psi_m^0 \left| e \sum_j x_j \right| \psi_n^0 \right\rangle$ é o elemento de matriz para a componente x do momento de dipolo elétrico.

Substituindo a equação (2.13) na equação (2.10) e assumindo que o sistema se encontrava originalmente no estado n de modo que $c_n = 1$ e para todos os outros sejam nulos no tempo $t = 0$, teremos:

$$\frac{dc_m}{dt} = -\left(\frac{1}{c\hbar^2}\right) A_x X_{mn} (E_m - E_n) e^{i\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar}\right)t} \quad (2.14)$$

Sendo ν a frequência de radiação, então a dependência com o tempo de A_x pode ser expressa por:

$$A_x = \left(\frac{1}{2}\right) A_x^0 (e^{2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t}) \quad (2.15)$$

Substituindo a equação (2.15) em (2.14), integrando e escolhendo a constante de integração de forma que c_m seja nulo quando $t = 0$, teremos finalmente:

$$c_m = \left(\frac{i}{2c\hbar^2}\right) A_x^0 X_{mn} (E_m - E_n) \left\{ \frac{e^{\frac{i(E_m - E_n + h\nu)t}{\hbar}} - 1}{(E_m - E_n + h\nu)} + \frac{e^{\frac{i(E_m - E_n - h\nu)t}{\hbar}} - 1}{(E_m - E_n - h\nu)} \right\} \quad (2.16)$$

A partir da equação (2.16) pode-se perceber que:

- i) Se $E_m > E_n$, então a transição corresponderá a uma absorção. Além disso, c_m apresentará um valor grande apenas quando $E_m - E_n \approx h\nu$. Nesta condição, o segundo termo entre parênteses é o de maior importância na determinação de $c_m(t)$;
- ii) Por outro lado, se E_m for menor que E_n então o primeiro termo entre parênteses passa a ser o de maior peso. Para $h\nu$ igual a diferença de energia entre os estados, teríamos o denominador da expressão igual a zero.

Então segue como consequência da equação (2.16), que o primeiro termo entre parênteses será importante se a transição de n para m for uma emissão, ao passo que o segundo termo será importante se a transição corresponder a uma absorção. E a probabilidade (P_{mn}) de que o sistema esteja num estado m num certo tempo t será, portanto, expresso por:

$$P_{mn}(t) = \langle c_m^* c_m \rangle \quad (2.17)$$

Considerando uma radiação isotrópica, os três componentes do mesmo dipolo são iguais, de modo que podemos escrever a taxa com a qual o sistema muda com o tempo, como resultado da absorção de radiação (sob o efeito de perturbação do campo elétrico), como:

$$\frac{d}{dt} (c_m^* c_m) = \frac{8\pi^3}{3h^2} |X_{mn} + Y_{mn} + Z_{mn}|^2 \rho \quad (2.18)$$

onde $\rho = \frac{6}{4\pi} (A_x^0)^2$ é a densidade de energia, ou seja, a quantidade de energia por unidade de volume irradiada pela radiação eletromagnética. A taxa de mudança definida em (2.18) é normalmente escrita em função de $B_{n \rightarrow m}$, chamado de coeficiente de Einstein:

$$\frac{d}{dt} (c_m^* c_m) = B_{n \rightarrow m} \rho \quad (2.19)$$

$$B_{n \rightarrow m} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |R_{mn}|^2 \quad (2.20)$$

A expressão obtida para a dependência com o tempo dos coeficientes da função de onda ψ_m para um sistema originalmente descrito por ψ_n , mostra que os fatores são responsáveis para a evolução de um sistema de um estado estacionário para outro. A taxa de transição depende então do termo $|R_{mn}|$, chamado de momento de transição, e da densidade de energia da radiação.

A absorção de um fóton de energia $h\nu$ por um alvo atômico ou molecular (XY), pode induzir nas camadas de valência a ocorrência de processos de excitação ou ionização.

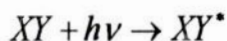
Um estado excitado de camada interna corresponde à situação em que um elétron de caroço de um átomo ou molécula tenha sido excitado ou ionizado, deixando então uma vacância interna. Os estados provenientes de excitação de camada interna incluem configurações nas quais o elétron de caroço é excitado a um orbital de valência, a um orbital do tipo Rydberg, uma ressonância de forma ou um estado no contínuo (ionização).

2.3 – Processos de Excitação e Ionização

Quando um fóton com energia $h\nu$ interage com uma molécula alvo XY, os seguintes processos podem ocorrer (Atkins & de Paula 2001):

a) Excitação

Neste caso a energia do fóton incidente deve ser igual a diferença de energia entre dois níveis eletrônicos da molécula. Neste processo um elétron passa a ocupar um nível de energia superior, resultando em uma molécula em estado excitado.



b) Ionização

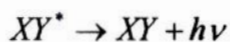
Neste caso a energia do fóton incidente é superior ao potencial de ionização da molécula alvo. Quando isto ocorre um fotoelétron é ejetado e uma espécie iônica é formada.



Quando um fóton possui energia para excitar um elétron da camada interna para um orbital desocupado, alguns processos de relaxação podem ocorrer, tais como: relaxação por fluorescência de Raios-X, decaimento Auger, dissociação e autoionização.

a) Relaxação por Fluorescência de Raios-X

Neste processo a molécula excitada, ao decair para o estado fundamental, emite um fóton de energia correspondente à região de Raios-X.



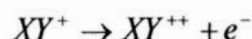
b) Dissociação

Neste processo o excesso de energia devido à excitação eletrônica da molécula alvo produz o rompimento das forças de ligação entre seus átomos, resultando em sua fragmentação.

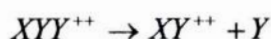
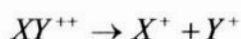


c) Decaimento Auger

Fótons altamente energéticos, na faixa de Raios-X, por exemplo, podem arrancar elétrons de camadas internas da molécula. Quando isso ocorre, são gerados vazios ou buracos que podem ser ocupados por elétrons situados em orbitais de nível superior. O excesso de energia do sistema pode gerar a emissão de radiação, podendo ocorrer de um segundo elétron ser ionizado e ejetado, denominado elétron Auger. Por consequência, podem ser gerados íons moleculares duplamente e triplamente carregados.

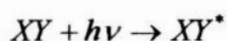


Íons moleculares multiplamente carregados são de natureza instável e podem fragmentar-se gerando outros fragmentos simplesmente ionizados.

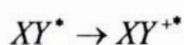


d) Autoionização

No processo de autoionização ou Auger Ressonante os elétrons da camada interna vão para os orbitais desocupados, gerando uma molécula excitada.



Se a energia de excitação for maior que a energia necessária para ionizar qualquer elétron da molécula alvo, há um rearranjo com posterior expulsão de um elétron e há a formação de um íon.



Os processos de autoionização e o decaimento Auger são muito parecidos. As principais diferenças entre eles é que no processo Auger há inicialmente a ionização de

um elétron interno e no seu resultado há a produção de íons multiplamente carregados. Na autoionização ocorre a excitação de um elétron de caroço para o estados do contínuo e como resultado final há a produção de fragmentos de cargas simples.

Os processos de dissociação ou fragmentação apresentam uma importância dominante na relaxação eletrônica a partir dos elétrons de caroço.

Capítulo III – Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) no Meio Interestelar

3.1 – As Bandas Infra-vermelhas Não Identificadas (unidentified infrared emission band -UIR) e a Hipótese dos PAHs

A descoberta inesperada de emissão infra-vermelha proveniente de duas Nebulosas Planetárias por Gillett, Forrest, e Merrill em 1973 marcou o começo de um desafiador período na astrofísica moderna. Neste trabalho foi reconhecido que a faixa próxima a 885 cm^{-1} ($11.3\text{ }\mu\text{m}$) era associada com poeira interestelar e que a sua identificação poderia contribuir para a compreensão da formação e evolução da poeira nos últimos estágios da vida estelar. Observações posteriores mostraram que o que foi observado era somente uma parte do espectro, agora bem conhecido, emitido por uma variedade de objetos astronômicos diferentes.

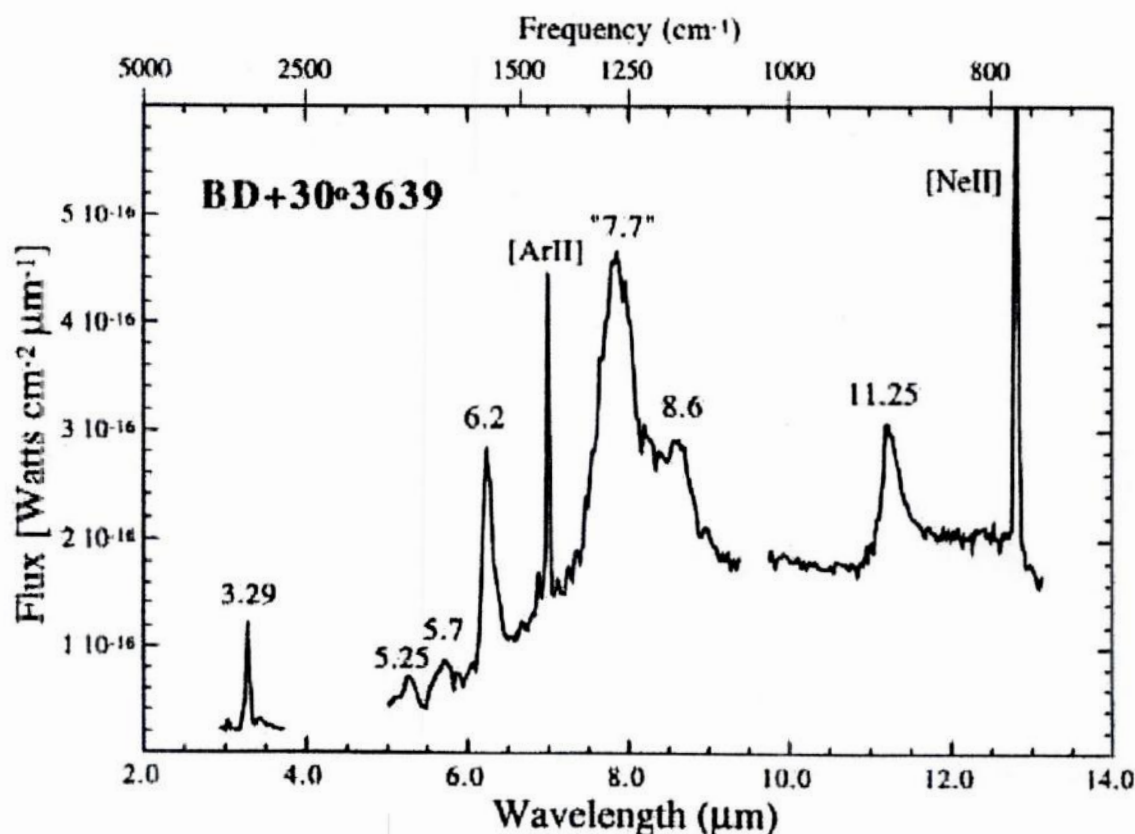


Figura 3.1 – Espectro das Bandas Infravermelhas não identificadas.

Este espectro é caracterizado por picos dominantes nos comprimentos 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, e 11.2 μm , e também por várias faixas secundárias (ver figura 3.1). A emissão mais intensa é observada em regiões onde a poeira está exposta a intensa radiação ultravioleta. São observados espectros de emissão semelhantes no meio interestelar - de Nebulosas planetárias, regiões HII, nebulosas de reflexão e do meio interestelar difuso.

A hipótese de que os PAHs seriam os responsáveis pelas bandas UIR foi inicialmente proposta a cerca de duas décadas (Salama *et al.* 1999; Salama & Allamandola 1995). Esta atribuição está baseada em várias evidências circunstanciais que apontam para estas espécies:

- i) A emissão interestelar é de natureza não-térmica;
- ii) Observações cuidadosas de Nebulosas Planetárias estabeleceram que a fração da energia infra-vermelha total que é emitida por estas bandas é correlacionada com a quantidade de carbono disponível, indicando que os compostos são ricos em carbono;
- iii) Como os compostos ricos em carbono teriam que sobreviver as condições extremamente severas e eles também deveriam ser extremamente estáveis;
- iv) Embora existam variações entre as intensidades relativas das bandas, elas são correlacionadas, implicando que uma única classe de espécie química fosse responsável

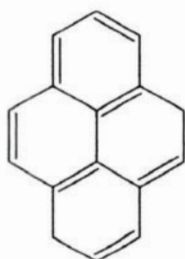
3.1.1 - PAHs e suas propriedades gerais

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs) são de uma classe de moléculas orgânicas compostas somente de carbono e hidrogênio. Os PAHs são um dos maiores e mais diversos, estruturalmente, dos compostos orgânicos conhecidos. Na figura 3.2 podemos visualizar exemplos de vários PAHs.

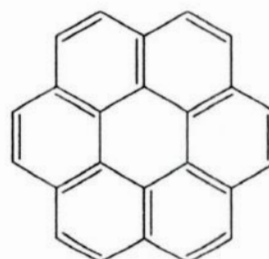
A presença dos PAHs na atmosfera terrestre é de grande preocupação por sua toxicidade e propriedades cancerígenas (Holoubek *et al.* 1996). Em função da forma como são produzidos, os PAHs são encontrados em toda biosfera terrestre.

Estruturas dos PAHs

Pericondensados



Pireno
 $C_{16}H_{10}$



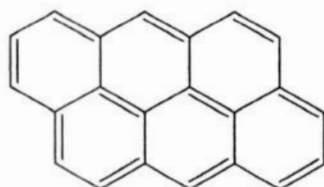
Coroneno
 $C_{24}H_{12}$



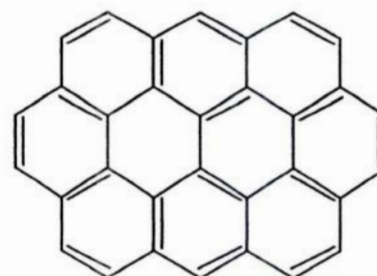
Perileno
 $C_{20}H_{12}$



Benzoperileno
 $C_{22}H_{12}$

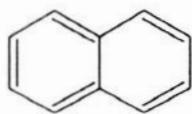


Antantreno
 $C_{22}H_{12}$

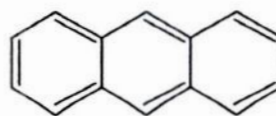


Ovaleno
 $C_{32}H_{14}$

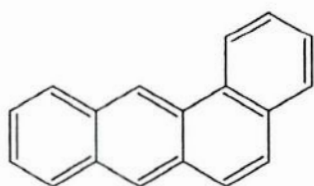
Catacondensados



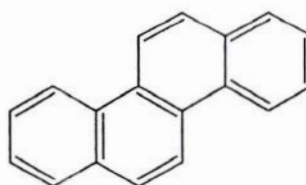
Naftaleno
 $C_{10}H_8$



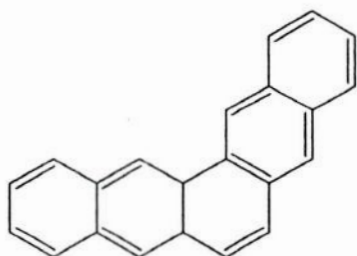
Antraceno
 $C_{14}H_{10}$



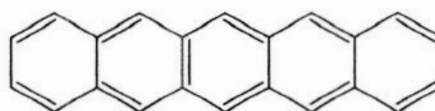
Tetrafenno
 $C_{18}H_{12}$



Criseno
 $C_{18}H_{12}$



Pentafenno
 $C_{22}H_{14}$



Pentaceno
 $C_{22}H_{14}$

Figura 3.2 – Estrutura de diversos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os PAHs são moléculas orgânicas compostas de pelo menos dois anéis de benzeno. Quaisquer pares de anéis vizinhos dividem dois átomos de carbono adjacente. Em alguns PAHs, um átomo de carbono é substituído por um átomo de outro elemento, como nitrogênio, oxigênio ou halôgenio. Geralmente os PAHs são insolúveis em água,

no entanto são solúveis em solventes ou ácidos orgânicos. A solubilidade dos PAHs na água é inversamente proporcional ao seu número de anéis. Os PAHs são sólidos à temperatura ambiente. A pressão de vapor dos PAHs é inversamente proporcional ao número de anéis que contém.

3.1.2 - Fontes de PAHs

Os PAHs presentes na atmosfera terrestre derivam principalmente da combustão de combustíveis fósseis. As maiores fontes de PAHs são óleo cru e carvão (Holoubek *et al.* 1996). Existem também as fontes naturais, como queimadas e atividade vulcânica.

A existência dos PAHs em vários objetos astrofísicos pode estar relacionada com a sua formação no material ao redor de estrelas. Embora a formação de PAHs ao redor de estrelas não seja um fenômeno totalmente compreendido, tem sido proposto que estas moléculas possam ser produzidas no denso material ao redor de estrelas gigantes ricas em carbono e durante sua perda de massa (Gail & Seydlmayr 1987) estas moléculas retornariam ao meio interestelar, resultando nas moléculas PAHs observadas nos objetos como nebulosas de reflexão, na interface de regiões HII e nuvens moleculares, nossa galáxia e galáxias externas. A existência dos PAHs também têm sido proposta como uma das possíveis rotas de moléculas para grãos nas atmosferas de estrelas ricas em carbono. Grãos de carbono podem ser formados pela conversão de C_2H_2 em PAHs (Cadwell *et al.* 1994) e sua posterior aglomeração produz grãos macroscópicos com estrutura cristalina e amorfa, dependendo da combinação de temperatura e pressão do gás (Gail & Sedlmayr 1984).

3.2 – A Molécula Metilantraceno no Meio Interestelar

A banda de 3.3 μm têm sido observada em vários objetos astronômicos como nebulosas planetárias, nebulosas de reflexão, Regiões HII e fontes extragalácticas. Além desta banda principal, em vários objetos também podem ser observados bandas mais fracas, na região que compreende a faixa de 3.4 μm a 3.6 μm .

Vários modelos têm sido propostos com o objetivo de identificar as possíveis fontes das bandas UIR. O modelo desenvolvido pelo grupo de pesquisadores do AMES Research Center (Allamandola, Tielens e Barker 1985) propõe que as emissões no infravermelho das bandas não identificadas são provenientes da ionização dos PAH por

radiação ultravioleta. Este modelo é estruturado pela boa similaridade entre as bandas UIR e os espectros de absorção das moléculas PAH.

Dados posteriores, obtidos pelo Laboratório de Engenharia Molecular da Universidade de San Diego, mostram que a banda de emissão na faixa de $3.3\mu\text{m}$ é comumente observada em moléculas PAH e a banda adicional mais fraca na faixa de $3.4\mu\text{m}$ a $3.6\mu\text{m}$ é observada nos derivados metilados das moléculas aromáticas (Shan, Suto & Lee 1991), isto é, quando um dos hidrogênios é substituído por um metil. Por exemplo, o naftaleno e o naftaleno metilado, possuem espectros no infravermelho diferentes (figura 3.3). Assim como o antraceno e o metilantraceno (figura 3.4).

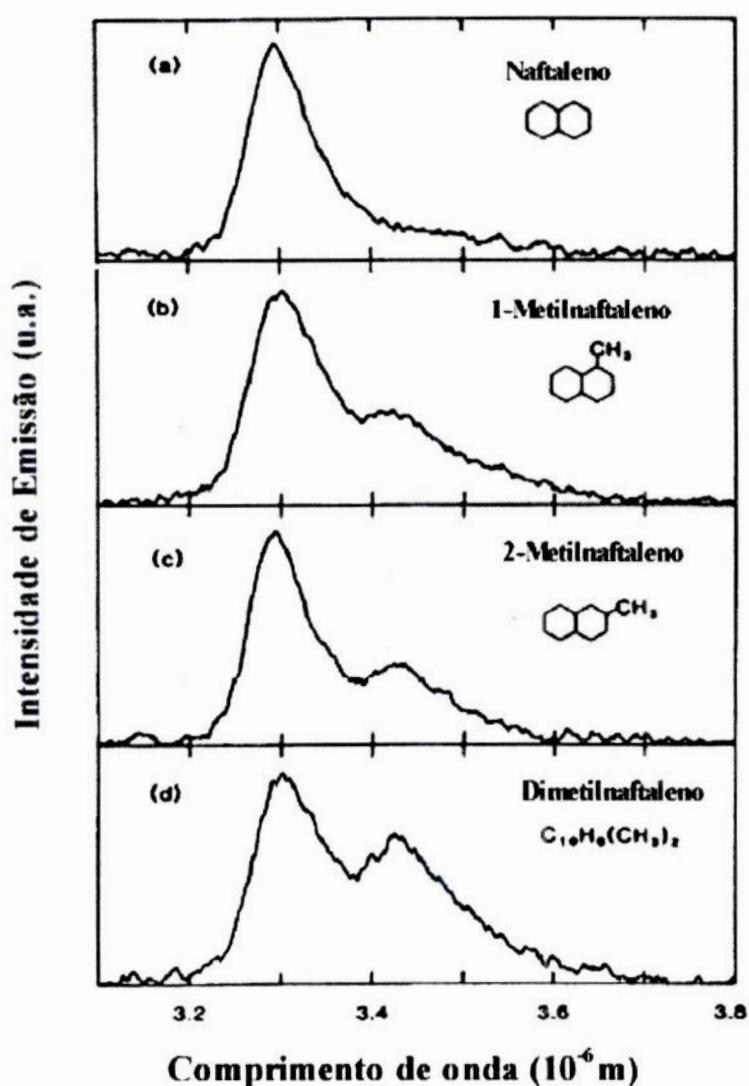


Figura 3.3 – Bandas de emissão observadas de moléculas PAHs.

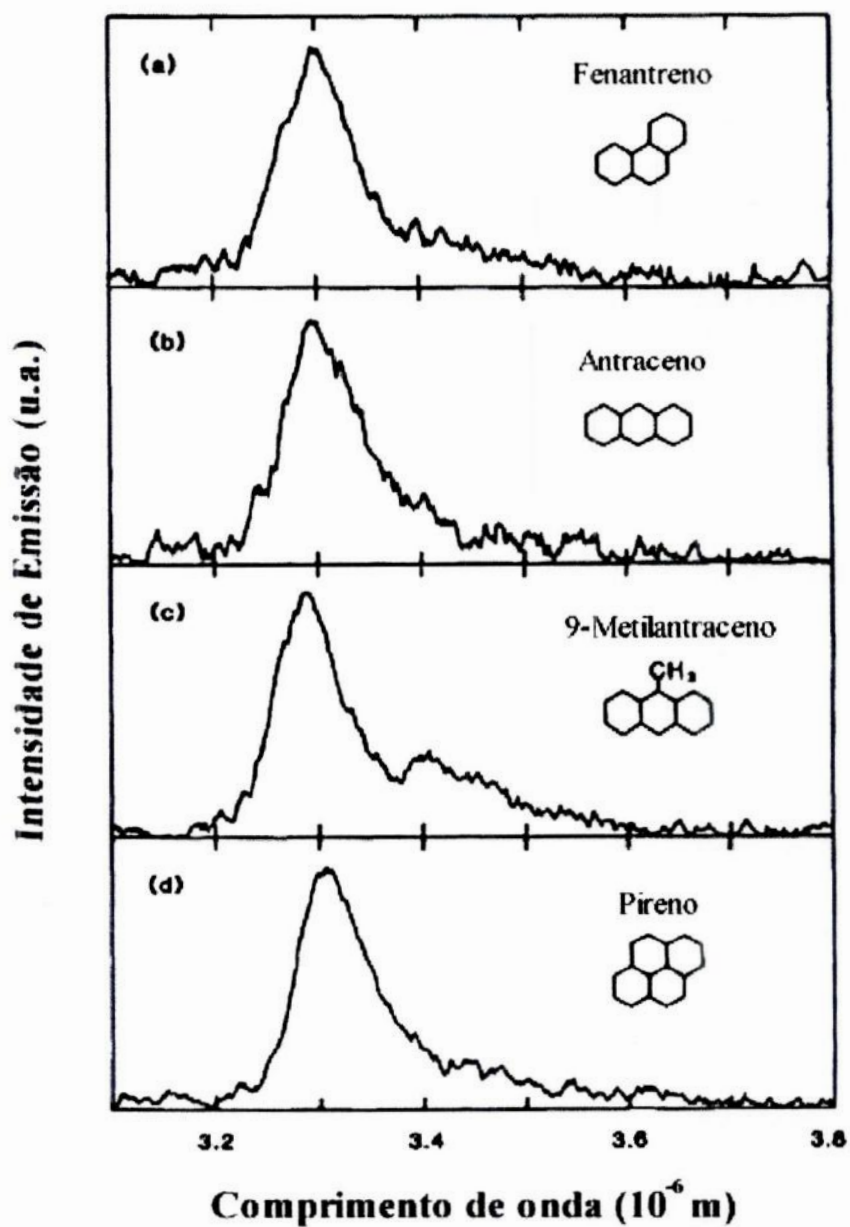


Figura 3.4 – Bandas de emissão observadas de moléculas PAHs.

Comparando-se os espectros das moléculas aromáticas com os espectros das bandas UIR observadas em vários objetos astronômicos, pode-se observar a similaridade entre ambos os espectros.

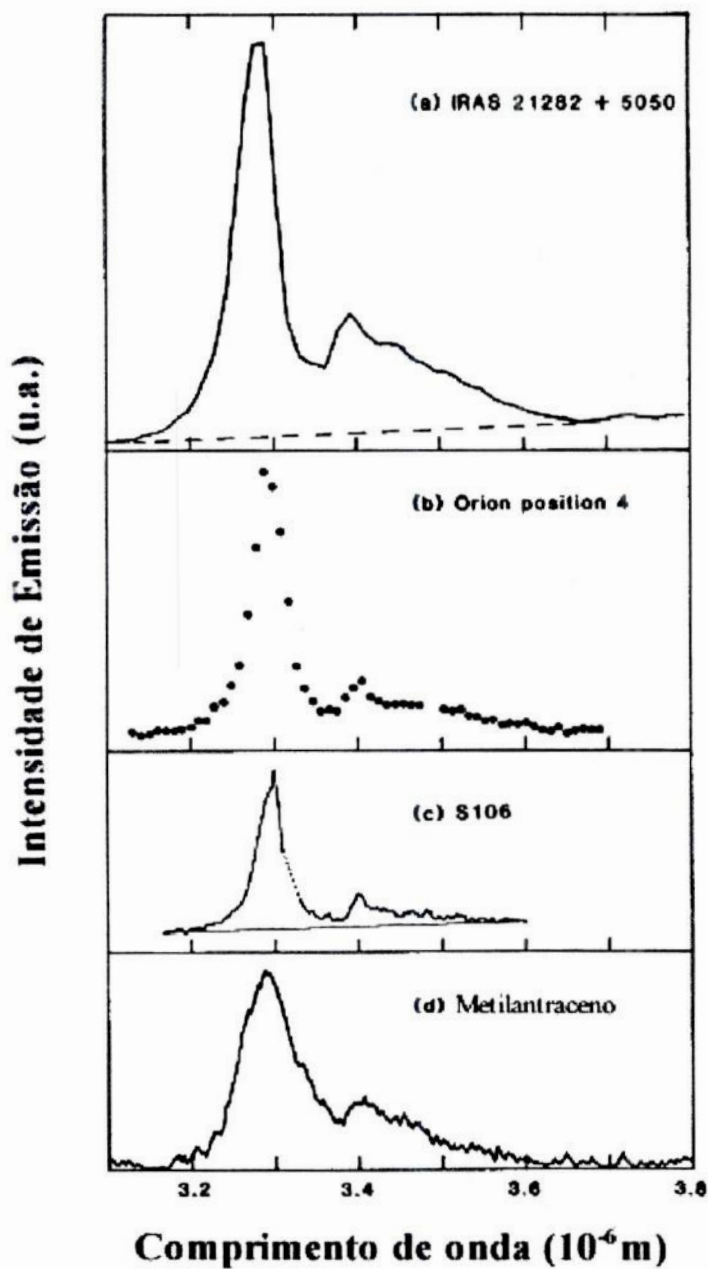


Figura 3.5 – Comparação dos espectros de emissão da molécula Metil-antraceno e objetos astronômicos (Shan, Suto & Lee 1991).

A banda $3.3\mu\text{m}$ é atribuída ao modo vibracional da ligação aromática C-H e as bandas de emissão mais fracas, na faixa de $3.4\mu\text{m}$ a $3.6\mu\text{m}$, estariam correlacionadas aos números do grupo CH_3 nas moléculas (Shan, Suto & Lee 1991).

3.3 – A Nebulosa Proto-Planetária CRL 618

As nebulosas proto-planetárias (PPNe) representam a transição evolucionária entre a fase do ramo assintótico das gigantes (AGB) e as nebulosas planetárias. A grande perda de massa característica dos últimos estágios da evolução das gigantes vermelhas remove a maior parte da atmosfera estelar, deixando exposto o quente e reduzido núcleo. A grande perda de massa determina a morfologia básica, a cinemática e a química da nebulosa planetária em formação.

Simultaneamente com a erosão dos envoltórios da AGB por ventos com altas velocidades, fótons UV e raios γ provenientes da estrela central atuam nos envoltórios neutros, ionizando, dissociando moléculas e proporcionando um interessante ambiente fotoquímico que pode conduzir a formação de novas moléculas.

As principais características de uma nebulosa proto-planetária são:

- i) a presença de estrutura bipolar no visível;
- ii) intensa emissão na faixa do infravermelho;
- iii) linhas de emissão molecular e,
- iv) variabilidade no visível e em rádio.

A identificação de um objeto como uma PPNe é usualmente realizada a partir da detecção de somente duas ou três das características acima. A nebulosa CRL 618 é um exemplo de uma nebulosa proto-planetária na qual todas as características mencionadas anteriormente foram detectadas (Bujarrabal *et al.* 1988).

A CRL 618 (figura 3.6) possui envoltório molecular espesso ao redor de uma estrela tipo BO e uma ultracompacta região HII (figura 3.7). O envoltório molecular da CRL 618 está passando por consideráveis evoluções químicas onde a composição química do gás molecular é mais parecida com o que tipicamente encontramos em nuvens interestelares.

Este efeito é provavelmente provocado pela presença de intensa radiação ultravioleta proveniente de sua estrela central, que leva a uma região de fotodissociação (Bujarrabal *et al.* 1988) PDR (Photodissociation Region), que circunda a região HII. O brilho da região HII (Martín-Pintado *et al.* 1993) e a descoberta de gás molecular com

velocidades acima de 200 Km s^{-1} (Cernicharo *et al.* 1989) ilustram a rápida evolução da estrela central.

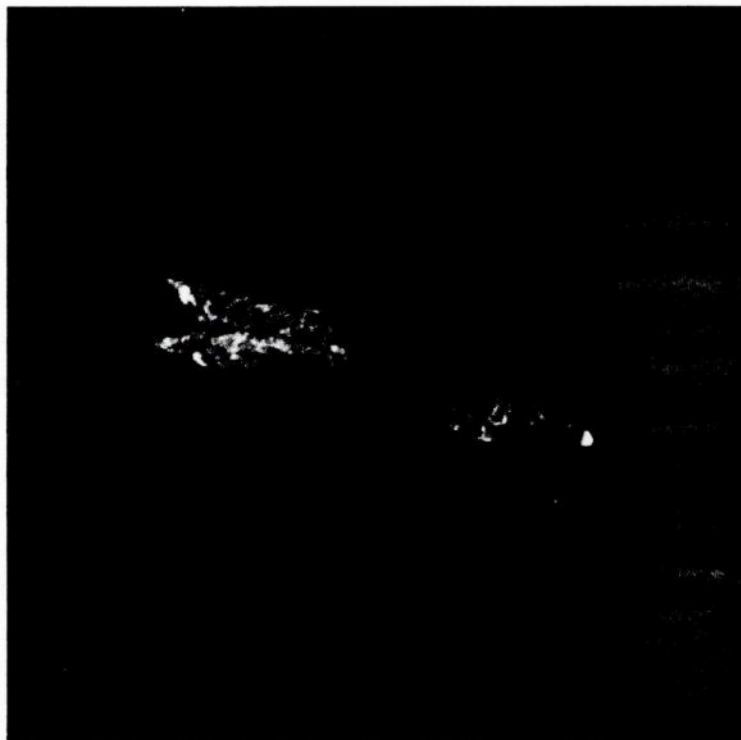


Figura 3.6 – Nebulosa proto-planetária CRL 618

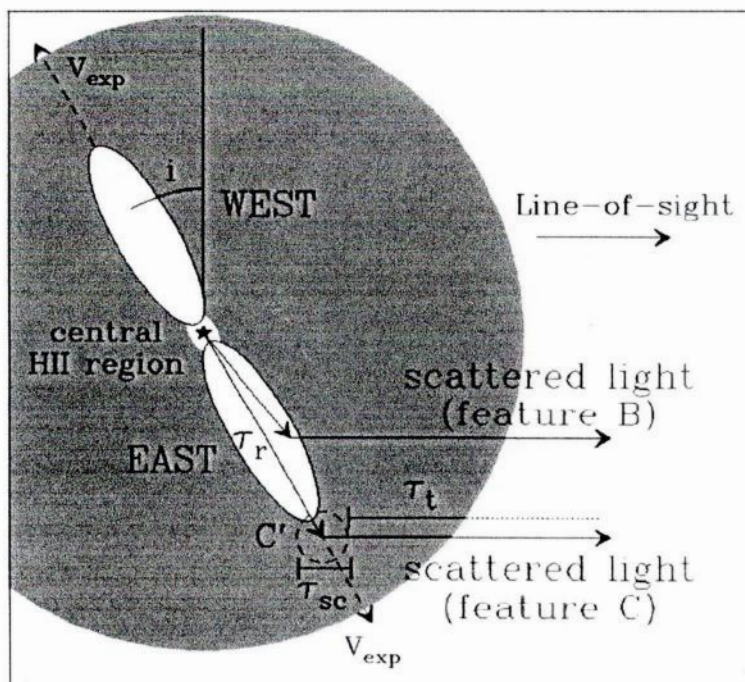


Figura 3.7 – Modelo da Nebulosa proto-planetária CRL 618

A grande abundância de pequenos hidrocarbonetos e a recente detecção do benzeno na CRL 618 (Cernicharo *et al.* 2001) torna esta nebulosa especialmente relevante no estudo do presente trabalho. As recentes detecções indicam que durante a evolução da fase AGB à fase PPNe estrelas ricas em carbono podem produzir quantidades significativas de complexas moléculas orgânicas.

É provável que nas regiões PDR como a CRL 618, a formação do benzeno e de outras moléculas complexas tenham sido iniciadas a partir da polimerização do acetileno C_2H_2 e metano CH_4 (Cernicharo *et al.* 2001). Este processo ocorre em regiões internas com altas densidades e um intenso fluxo de radiação ultravioleta.

Capítulo IV - Método Experimental

Todos os dados experimentais obtidos para o desenvolvimento deste trabalho foram adquiridos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), situado em Campinas (SP), em abril de 2003. Nos experimentos realizados fez-se uso de um espectrômetro TOF-MS (Lago *et al.* 2003; Frasiniski *et al.* 1986).

Nas seções subseqüentes estarão abordados: a fonte de radiação e as linhas utilizadas, o Laboratório de luz síncrotron e a obtenção da radiação síncrotron; além das equações para o cálculo do de tempo de vôo num espectrômetro de massa por tempo de vôo.

4.1 - Radiação Síncrotron

Elétrons com velocidade próxima a velocidade da luz, $u \rightarrow c$, possuem energia:

$$E = m_0 c^2 \gamma \quad (4.1)$$

onde, $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}}$ (4.2)

Quando elétrons com velocidades relativísticas $u \rightarrow c$ espiralam em torno de campos magnéticos eles perdem energia, emitindo fótons distribuídos em um cone de radiação (figura 4.1), tangente à órbita dos elétrons na forma de pulsos que produzem um espectro contínuo a radiação síncrotron.

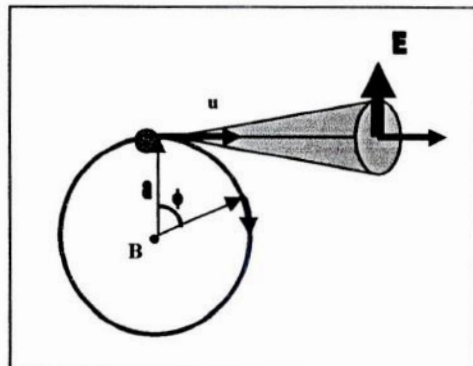


Figura 4.1 - Esquema do cone de radiação (Kraus 1966).

onde $\phi = \frac{mc^2}{E}$ (4.3)

A radiação síncrotron é uma fonte de energia não térmica, extremamente intensa, altamente colimada e polarizada. Sua emissão tem estrutura pulsada em uma ampla região do espectro eletromagnético, que vai desde o infravermelho até raios X. A Nebulosa do Caranguejo (figura 4.2), uma remanescente de supernova, é um exemplo de fontes de radiação síncrotron.

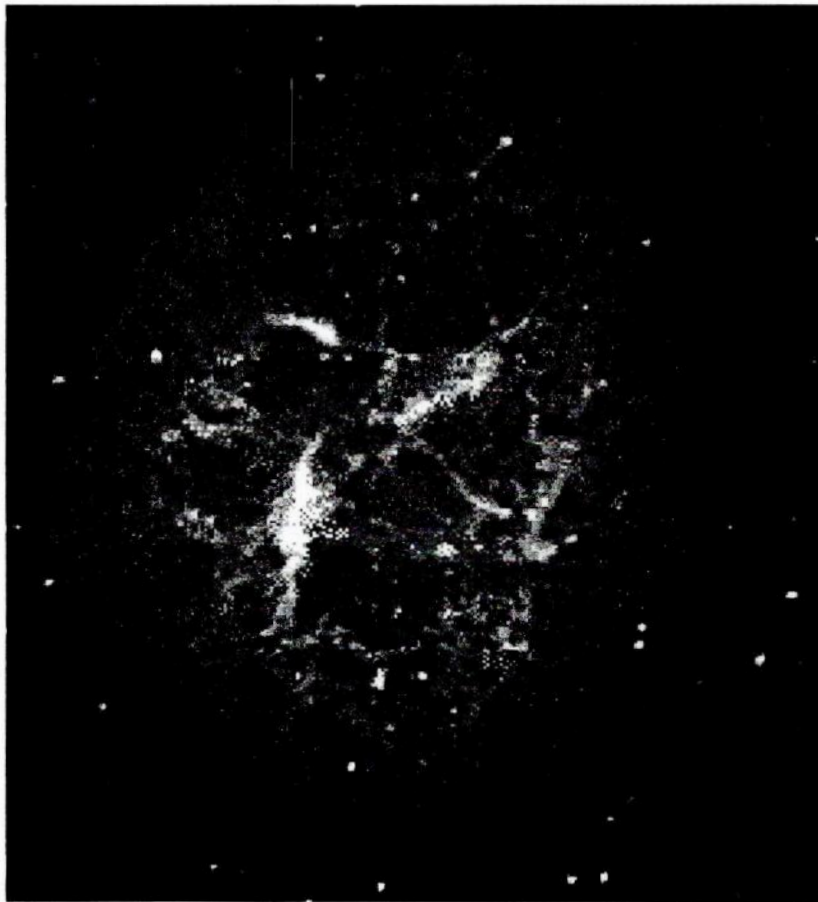


Figura 4.2 – Nebulosa do Caranguejo.

A emissividade de um grupo de elétrons é:

$$\varepsilon_\nu = \frac{1}{4\pi} \int P(\nu, E) N(E) dE \quad (4.4)$$

onde P é a potência emitida por unidade de intervalo de frequência por um elétron e $N(E)dE$ é o número de elétrons com energia entre E e $E + dE$ por unidade de volume na linha de visada.

A potência total emitida por um elétron acelerado a velocidades relativísticas em uma órbita circular é dada pela expressão definida por Schwinger:

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2 c}{R^2} \left(\frac{E}{mc^2} \right)^4 \quad (4.5)$$

Analisando a equação 4.5 podemos observar que qualquer variação no valor correspondente à energia E irá implicar num aumento de emissão de radiação, uma vez que a potência total irradiada é diretamente proporcional a quarta potência da energia do elétron.

4.1.1 - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

Para produzir estes elétrons, utiliza-se um canhão eletrostático, onde os elétrons são gerados e pré-acelerados à energia de 80 keV entram em um acelerador linear (LINAC), onde eles são acelerados até atingir a energia de 120 MeV. Eles são transportados para um acelerador circular intermediário, o síncrotron injetor, onde adquirem a energia de 500 MeV. Finalmente, os elétrons são transportados para o anel de armazenamento onde, primeiro, são acelerados até atingir a energia final de 1,37 GeV e ficam então armazenados por várias horas (ver tabela 4.1). No caso do LNLS, os elétrons possuem energia da ordem de GeV.

O anel de armazenamento é, na verdade, um poliedro, formado por seis seções retas e seis pontos de inflexão da trajetória, permitindo completar a circunferência (figura 4.3). Estes pontos de inflexão são produzidos por doze eletroímãs que curvam a trajetória dos elétrons. É neste processo que a emissão de luz síncrotron é emitida tangencialmente à órbita dos elétrons, cobrindo uma extensa faixa do espectro eletromagnético, desde o infra-vermelho (baixa energia, caracterizada por maiores comprimento de onda) até os raios-X duros (alta energia, caracterizados por pequenos comprimento de onda), passando pela luz visível, ultra-violeta e raios-X moles.

O anel de armazenamento de elétrons do LNLS tem capacidade para 24 linhas de luz. A linha de luz tem como função coletar a luz síncrotron, selecionar e focalizar o comprimento de onda de interesse. Em cada linha há um monocromador que define a

característica da luz a ser utilizada no experimento. No final de cada linha são acopladas estações experimentais, que permitem então a análise do material desejado.

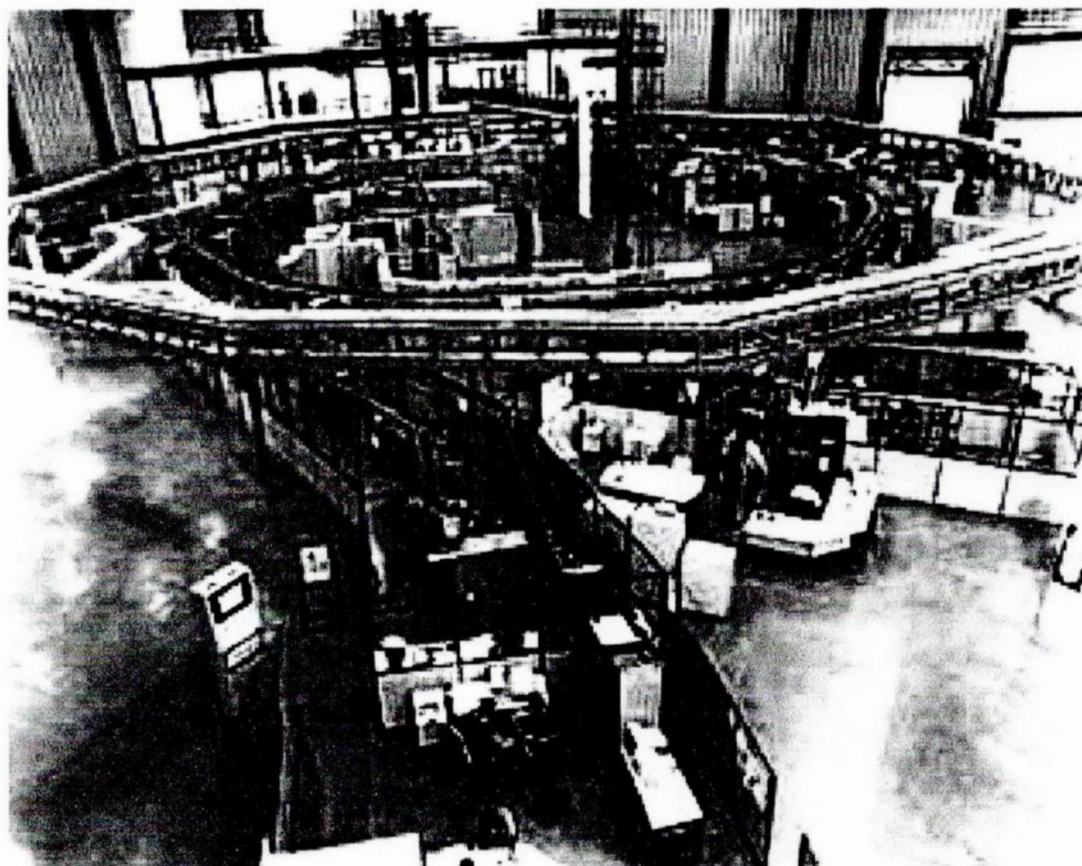


Figura 4.3 – Anel de armazenamento, LNLS

Tabela 4.1. Características da fonte de luz Síncrotron.

Características	luz síncrotron
Energia de operação	1.37 GeV
Energia de injeção	120 MeV
Corrente de elétrons (máximo)	175 mA
Circunferência	93.2 m
Diâmetro médio	29.7 m
Tempo de vida do feixe	15 h

4.1.2 - Linha TGM

A linha de luz D05A – TGM, “*Toroidal Grating Monochromator*”, (Fonseca *et al.* 1992; Britto de Castro *et al.* 1993) do LNLS foi desenvolvida para operar na faixa de radiação do ultravioleta e raios-X mole. Esta linha é utilizada para pesquisas relacionadas com física de superfícies, química de superfícies, espectroscopia molecular, estrutura eletrônica da matéria condensada, espectroscopia de massa. As principais características da linha TGM seguem na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Características principais da linha TGM

Faixa de Energia	Resolução Espectral
300-100 eV(40-120 Å)	melhor que 0,1 Å
100-35 eV(120-360 Å)	melhor que 0,3 Å
35-12 eV(360-1.000 Å)	melhor que 1,1 Å

Na figura 4.4 podemos observar um esquema do anel de armazenamento e identificar a localização das diferentes linhas de luz existentes no Laboratório nacional de Luz Síncroton.

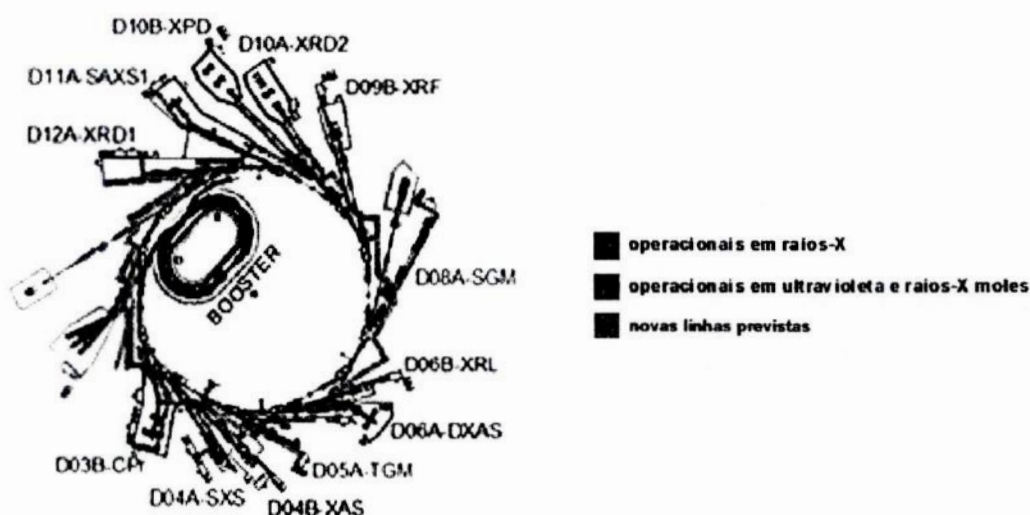


Figura 4.4– A figura mostra a localização das linhas nas instalações do LNLS.

4.2 - Espectrômetro por Tempo de Vôo

Foi utilizado o espectrômetro de massa do tipo tempo de vôo, “*Time of Flight – Mass Spectrometre*” - TOF-MS. Espectrômetros deste tipo têm sido amplamente utilizados devido, em grande parte, a sua sensibilidade e rapidez na obtenção de espectros de qualidade. Este instrumento nos permite obter espectros em unidades de massa atômica (m) por unidade fundamental de carga (q). Neste trabalho estudamos os íons uma vez ionizados, $q = 1$. Assim, o valor m/q é numericamente igual à massa molecular iônica em unidades de massa atômica.

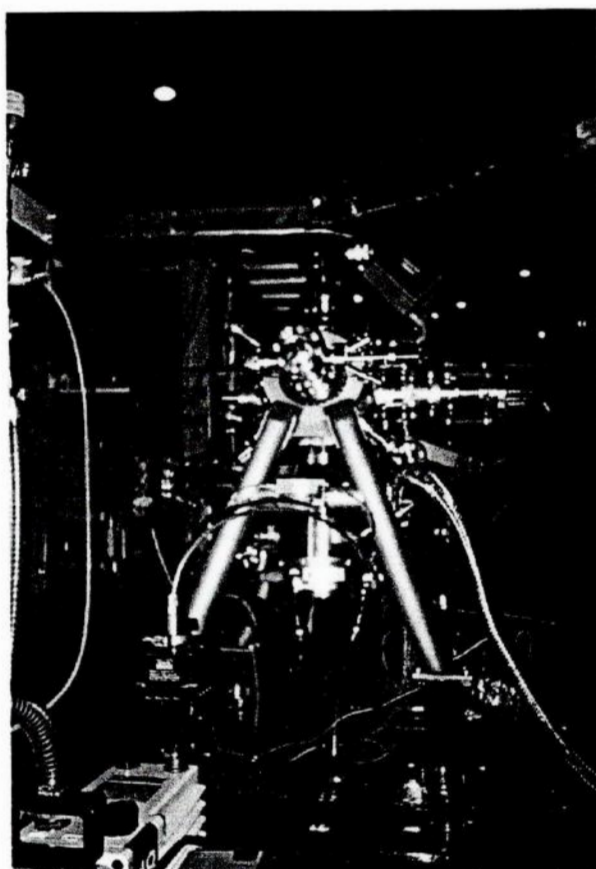


Figura 4.5 – Espectrômetro utilizado nas instalações do LNLS.

4.2.1 – Equações de Wiley-McLaren para o cálculo do tempo de vôo

A figura 4.6 representa o esquema de um espectrômetro por tempo de vôo. Na região I são produzidos íons positivos a partir da interação da radiação com o feixe molecular. Aplicando-se uma diferença de potencial entre as grades da região I, obtém-se a separação entre os íons positivos e os elétrons. Os íons positivos passam pela região II, onde são acelerados novamente e focalizados por uma lente, até finalmente chegarem

a região III. Após percorrerem a distância D da região 3, os íons são coletados por um par de detectores (Maciel 2000; Wiley & McLaren 1955).

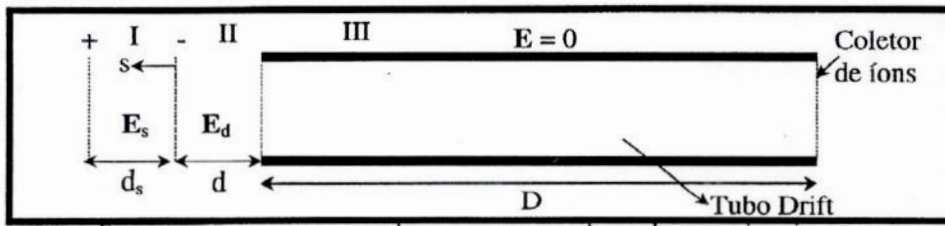


Figura 4.6 – Esquema simplificado de um espectrômetro por tempo de voo.

Sendo a energia dada pela expressão:

$$\int_a^b \vec{F} \cdot d\vec{l} = \int_a^b Q\vec{E} \cdot d\vec{l} \quad (4.6)$$

onde os campos considerados E_s e E_d são homogêneos.

Assim, durante o seu movimento pelas regiões, a energia do íon será alterada de acordo com a expressão:

$$U = U_0 + qE_s s + qE_d d \quad (4.7)$$

onde U_0 é a energia inicial do íon.

Definindo o tempo de voo total de um íon de carga z e massa m , com energia cinética inicial U_0 como sendo:

$$t = t_s + t_d + t_D \quad (4.8)$$

onde s, d e D representam as distâncias de acordo com o esquema figura 4.4.

4.2.1.1 - Cálculo do Tempo de voo t_s (região I)

Da 2ª Lei de Newton temos:

$$\vec{F} = m\vec{a} \quad (4.9)$$

Sendo F a força do campo elétrico e $\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt}$ então:

$$q\vec{E}_s = m \frac{d\vec{v}}{dt} \quad (4.10)$$

$$\therefore \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{q}{m} \vec{E}_s \quad (4.11)$$

Multiplicando a expressão 4.11 por dt e integrando:

$$\int d\vec{v} = \int \frac{q}{m} \vec{E}_s dt \quad (4.12)$$

Como o campo elétrico é homogêneo:

$$\int d\vec{v} = \frac{q}{m} \vec{E}_s \int dt \quad (4.13)$$

$$\vec{v} = \frac{q}{m} \vec{E}_s t + \vec{v}_0 \quad (4.14)$$

sendo $\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}$

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{q}{m} \vec{E}_s t + \vec{v}_0 \quad (4.15)$$

Multiplicando a expressão 4.15 por dt e integrando-a mais uma vez em relação a t .

$$\int d\vec{r} = \frac{q}{m} \vec{E}_s \int t dt + \vec{v}_0 \int dt \quad (4.16)$$

$$\vec{r} = \frac{q}{2m} \vec{E}_s t^2 + \vec{v}_0 t + \vec{r}_0 \quad (4.17)$$

reescrevendo a equação:

$$\frac{-q}{2m} \vec{E}_s t^2 - \vec{v}_0 t + \vec{r} - \vec{r}_0 = 0 \quad (4.18)$$

$$\frac{q}{2m} \vec{E}_s t^2 + \vec{v}_0 t - (\vec{r} - \vec{r}_0) = 0 \quad (4.19)$$

o termo $(\vec{r} - \vec{r}_0)$ corresponde a distância s percorrida na região de ionização.

Resolvendo a equação 4.19 em t :

$$t_s = \frac{-\vec{v}_0 \pm \sqrt{v_0^2 + 2 \frac{q}{m} \vec{E}_s s}}{\frac{q}{m} \vec{E}_s} \quad (4.20)$$

Considerando que o tempo de vôo depende somente da componente x da velocidade e que não são possíveis tempos negativos.

$$t_s = \frac{-v_{0x} + \sqrt{v_{0x}^2 + 2 \frac{q}{m} E_s s}}{\frac{q}{m} E_s} \quad (4.21)$$

4.2.1.2 - Cálculo do Tempo de vôo t_d (região II)

A energia U_d será dada por:

$$U_d = U_0 + qE_s s \quad (4.22)$$

reescrevendo a equação em termos da velocidade:

$$\frac{1}{2} m v_{dx}^2 = \frac{1}{2} m v_{0x}^2 + qE_s s \quad (4.23)$$

$$v_{dx} = \sqrt{v_{0x}^2 + \frac{2q}{m} E_s s} \quad (4.24)$$

Seguindo o mesmo raciocínio do item anterior, obtemos a expressão para o cálculo de t_d :

$$t_d = \frac{-v_{dx} + \sqrt{v_{dx}^2 + \frac{2q}{m} E_d d}}{\frac{q}{m} E_d} \quad (4.25)$$

Substituindo o valor de v_{dx} na expressão anterior, obtemos:

$$t_d = \frac{-\sqrt{\frac{2}{m} q E_s s + v_{0x}^2} + \sqrt{\frac{2}{m} q E_s s + v_{0x}^2 + 2 \frac{q}{m} E_d d}}{\frac{q}{m} E_d} \quad (4.26)$$

4.2.1.3 - Cálculo do Tempo de vôo t_D (região III)

Como a região III é livre de campos, a expressão para a energia total U do íon será dada por:

$$U = U_0 + qE_s s + qE_d d \quad (4.27)$$

reescrevendo a expressão anterior em função das velocidades:

$$\frac{1}{2} m v_{Dx}^2 = \frac{1}{2} m v_{0x}^2 + qE_s s + qE_d d \quad (4.28)$$

onde a velocidade v_{Dx} do íon na entrada da região D é dada por:

$$v_{Dx} = \sqrt{v_{0x}^2 + 2 \frac{q}{m} E_s s + 2 \frac{q}{m} E_d d} \quad (4.29)$$

Sendo a expressão para o tempo de vôo dada por:

$$t_D = \frac{D}{v_{0x}} \quad (4.30)$$

substituindo a equação da velocidade do íon na expressão acima,

$$t_D = \frac{D}{\sqrt{v_{0x}^2 + 2\frac{q}{m}E_s s + 2\frac{q}{m}E_d d}} \quad (4.31)$$

de acordo com as equações t_D podemos observar que o tempo de voo t_v de um íon pode ser expresso como:

$$t_v \approx \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (4.32)$$

4.2.1.4 - Definição da resolução em massa

A resolução em massa é a habilidade do espectrômetro em separar os fragmentos pela massa. O foco espacial é associado, ao fato que, um íon formado mais perto do detector ganha menos energia do campo elétrico que um íon formado um pouco mais longe do detector.

Considerando-se U_0 como desprezível quando comparada à energia cinética adquirida através dos campos elétricos, o tempo de voo $t(U_0 = 0, s)$ dos íons só depende, para um dado valor dos campos elétricos, do ponto em que são gerados os íons e pode ser escrito como:

$$t(U_0 = 0, s) = \left(\frac{m}{2U}\right)^{1/2} \left\{ 2K_0^{1/2}s + 2\frac{K_0^{1/2}}{K_0^{1/2} + 1}d + D \right\} \quad (4.33)$$

onde: $K_0 = \frac{E_s s + E_d d}{E_s s}$

A aproximação da energia U_0 é mantida como sendo desprezível (Wiley & McLaren 1955) mesmo para íons gerados com energias cinéticas elevadas.

O TOF opera em condições de foco espacial impondo-se que íons de mesma relação massa/carga, gerados em pontos vizinhos a s cheguem ao detector no mesmo instante.

Para encontrar a posição de cada íons fazemos $\left(\frac{dt}{ds}\right)_{0,s} = 0$, e fazendo-se os devidos cálculos chegamos a expressão:

$$D = 2sK_0^{3/2} \left(1 - \frac{1}{K_0 + K_0^{1/2}} \frac{d}{s} \right) \quad (4.34)$$

da expressão de, $t(U_0 = 0, s)$ considerando que D, d e s são parâmetros relacionados a geometria do espectrômetro pode-se determinar o valor de K_0 , e conseqüentemente $\frac{E_d}{E_s}$.

A condição de foco é igual para todos os íons e é independente da energia total do sistema.

No sistema de duplo campo, o foco espacial é obtido por ajustes de $\frac{E_d}{E_s}$. Na condição de foco para um sistema único de campo ($d = 0, K_0 = 1$), a condição geométrica é $D = 2s$.

Na condição em que os íons são formados no ponto médio da região de ionização d_s , ficamos com $2s - d_s$, deste modo podemos tirar da expressão K_0 a relação das diferenças de potenciais que deverão ser aplicadas às duas regiões de aceleração, para que tenhamos condições de foco espacial.

$$K_0 = \frac{E_s s + E_d d}{E_s s} \quad (4.35)$$

$$K_0 - 1 = 2 \frac{d E_d}{d_s E_s} \quad (4.36)$$

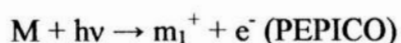
mas $E_d = \frac{v_d}{d}$ e $E_s = \frac{v_s}{d_s}$

então:

$$\frac{K_0 - 1}{2} = \frac{v_d}{v_s} \quad (4.37)$$

4.3 – Técnica Experimental: PEPICO

A técnica de coincidência simples, fotoelétron-fotoíon, conhecida como PEPICO (PhotoElectron Photolon Coincidence), consiste basicamente na detecção em coincidência de um fotoelétron ejetado a partir da ionização da molécula M e do íon correspondente produzido neste processo (Santos, Lucas & de Souza 2001).



Devido à presença de um campo elétrico homogêneo na região de interação do espectrômetro de massas por tempo de voo, os elétrons e os íons gerados são acelerados em sentidos opostos. Ao ser detectado, o elétron dá origem a um sinal de inicialização na experiência, enquanto que o íon dá origem a um sinal de término. Estes sinais são devidamente amplificados e discriminados através de uma eletrônica rápida antes de atingir um conversor de sinais (TDC). A partir da determinação dos tempos de voo, os íons são analisados seguindo razões massa/carga. Como resultado, obtém-se um espectro de massa convencional da molécula. Espectros PEPICO de qualidade podem ser obtidos em tempos de aquisição relativamente curtos (poucos minutos em casos favoráveis), dependendo das condições experimentais e do tipo de amostra do estudo.

Neste tipo de técnica, todos os íons com tempo de vida suficientemente grande (da ordem de microsegundos) para percorrer todo o tubo de voo e atingir o detector podem ser visualizados num espectro PEPICO. Entretanto, sabe-se que íons multiplamente carregados apresentam normalmente uma natureza instável. Estes íons moleculares tendem a sofrer processos de rearranjo ou dissociação mesmo antes de alcançarem o detector. Neste sentido, a partir da necessidade de tentar entender estes processos, surgiram técnicas modernas de multi-coincidência (PEPICO, PEPIPICO, PEPIPIPICO), capazes de fornecer informações importantes sobre os mecanismos de dissociação de espécies multiplamente ionizadas.

4.4 – Tratamento de dados

Neste trabalho analisamos somente os íons uma vez ionizados. Para o tratamento dos dados foi utilizado o programa computacional ORIGIN, versão 7.0. Os dados iniciais obtidos na estação experimental são referentes aos espectros de coincidência

simples (PEPICO), que nos informam a correspondente intensidade dos íons e o tempo de voo respectivo.

A partir dos arquivos.dat é possível obter os espectros Intensidade x Tempo de voo para a molécula, nas energias estudadas.

4.4.1 - Calibração dos espectros

Objetivando identificar os íons presentes na fragmentação da molécula estudada é necessário fazer a calibração do espectro em massa.

Foram utilizados dois métodos para calibração dos espectros TOF: (a) fazendo uso de uma equação de calibração geral e (b) determinação da função quadrática que melhor define o sistema.

(a) Método 1: Equação geral de calibração

Neste método foi determinada uma equação geral de calibração. Esta equação corresponde a uma determinada configuração do espectrômetro a partir da equação:

$$m = [(t - \beta) / \alpha]^2 \quad (4.38)$$

onde m representa a razão carga/massa do íon e t é o tempo de voo central (ns) do íon.

O tempo de voo central é obtido diretamente identificando-se os picos dos espectros Intensidade x Tempo de voo. Os parâmetros α e β são determinados experimentalmente a partir da obtenção de um espectro de tempo de voo de um composto cujas massas sejam conhecidas. Os valores abaixo são fornecidos pelo programa IGOR.

$$\alpha = 423,733$$

$$\beta = -3,73276$$

Devido ao fato da resolução variar em função da massa dos fragmentos, o método descrito não se mostrou eficiente.

(b) Método 2: Determinação de uma equação de calibração do sistema

Objetivando identificar os íons presentes na fragmentação das moléculas estudadas, fazia-se necessário obter a razão m/q . Como o método anteriormente descrito não apresentou-se eficiente, foi necessário desenvolver uma equação de calibração para adequar-se ao sistema.

A partir dos espectros TOF são selecionados os tempos de voo do maior número de fragmentos dos quais possamos determinar com a máxima precisão as suas razões carga/massa. De posse destes dados montamos o gráfico *massa verdadeira x t* e ajustamos um polinômio de ordem 2 que melhor descreva o sistema. A partir dos parâmetros desta função obtém-se uma nova equação de calibração do espectrômetro do tipo:

$$\frac{m}{q} = A + B_1 t + B_2 t^2 \quad (4.39)$$

os parâmetros A , B_1 e B_2 são os parâmetros da função ajustada.

Após obtenção dos espectros calibrados, para cada energia obtida, os íons foram identificados, analisando-se cada um dos picos existentes. Para identificação dos íons fez-se uso da tabela Razões de Massas e Abundância Isotrópica para Várias Combinações de Carbono, de Morril, 5ª edição.

4.4.2 - Obtenção do Rendimento Iônico Parcial (PIY)

O rendimento iônico parcial corresponde à contribuição relativa de cada fragmento num espectro PEPICO. Para obtermos o rendimento correspondente de cada fragmento identificado, todos os picos, em todas as energias, foram analisados separadamente.

O valor do Rendimento Iônico de cada fragmento é dado pela expressão:

$$R_i = A_i - (A_f/L_f) L_m \quad (4.40)$$

Onde:

A_i representa a área integrada do pico de um fragmento, obtida através do ajuste de uma Gaussiana sobre cada pico. Para os picos mais complexos, isto é, os que continham a contribuição de muitos íons, resultando em picos múltiplos, foi feita uma desconvolução, fazendo uso de uma das subrotinas do Programa Origin.

A_f é a área de fundo, obtida após cálculo da área de uma região do espectro onde não contenha nenhum pico. Este intervalo será o mesmo para as diferentes energias.

L_f é definida pela largura da região selecionada para obter a área do fundo.

L_m corresponde a largura a meia altura do pico.

A partir das análises, montamos a seguinte tabela:

m/q	A_i	L_m	F	R	PIY
------------	-------------------------	-------------------------	----------	----------	------------

onde m/q corresponde ao ponto onde está centrado o pico de cada fragmento e F, coluna fundo, corresponde ao ruído do equipamento.

A coluna fundo é dada pela equação a seguir,

$$F = L_m \times \left(\int L_f / L_f \right) \quad (4.41)$$

O rendimento iônico percentual de cada íon é finalmente obtido pela expressão:

$$PIY = (R / \sum R) \times 100 \quad (4.42)$$

O erro experimental total estimado considerado foi igual a 30%.

Capítulo V – Resultados e Análises

Neste capítulo serão apresentados os resultados e análises do estudo da fragmentação induzida da molécula metil-antraceno por fótons de alta energia, com a utilização da técnica de coincidência múltipla elétron-ion PEPICO. Fazendo uso da técnica PEPICO foi possível observamos as espécies com ionização simples, a obtenção de rendimentos iônicos parciais e da energia cinética liberada.

5.1 - Amostra

A amostra utilizada para o desenvolvimento deste trabalho foi do composto metil-antraceno.

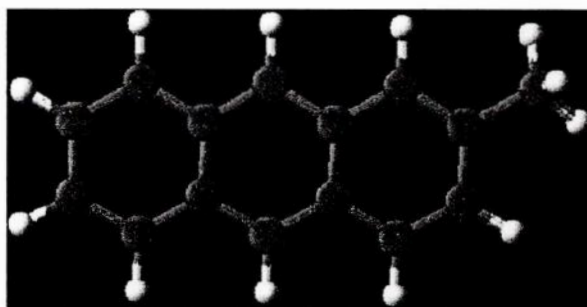


Figura 5.1 – Estrutura da molécula Metil-antraceno

Fórmula molecular: $C_{14}H_9(CH_3)$

Massa molecular média: 192.26 u.m.a.

Energia mínima para dupla ionização: 7.4 eV

Composição: C – 93.71% e H – 6.29%

5.2 – Fragmentação Iônica na camada de valência

O estudo dos processos de fragmentação da molécula metil-antraceno foi realizado em quatro energias: 12 eV, 21 eV, 275 eV e 310 eV. Os espectros inicialmente obtidos nos fornecem a intensidade dos fragmentos em função do tempo de vôo para as diferentes energias. Estes espectros são apresentados nas figuras 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5.

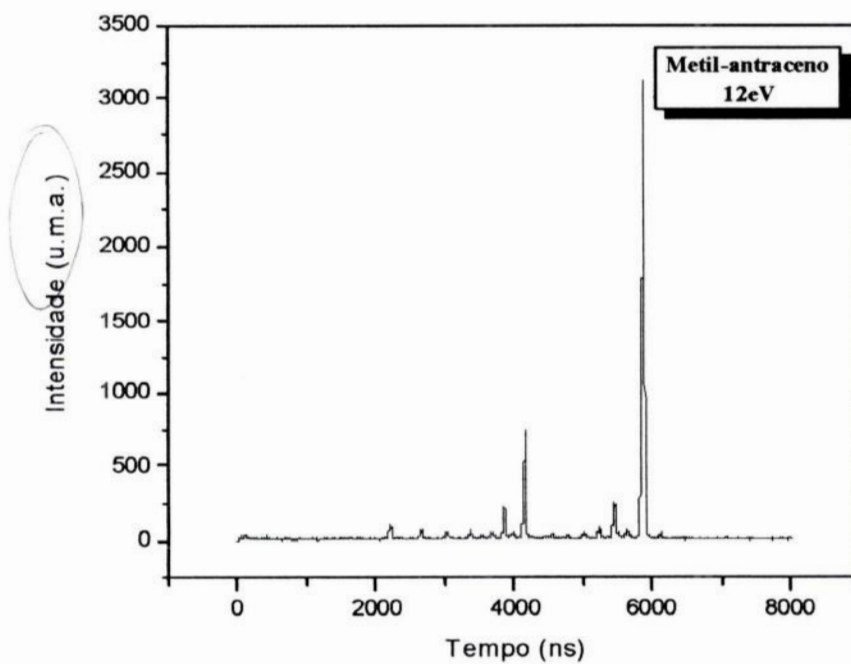


Figura 5.2 – Espectro da intensidade dos fragmentos em função do tempo de vôo na energia dos fótons de 12 eV.

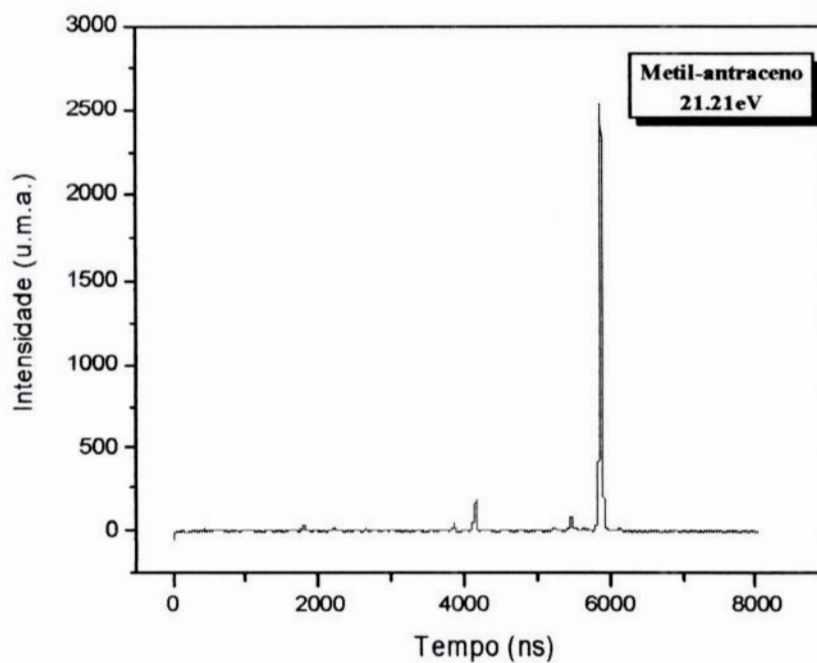


Figura 5.3 – Espectro da intensidade dos fragmentos em função do tempo de vôo na energia dos fótons de 21.21eV.

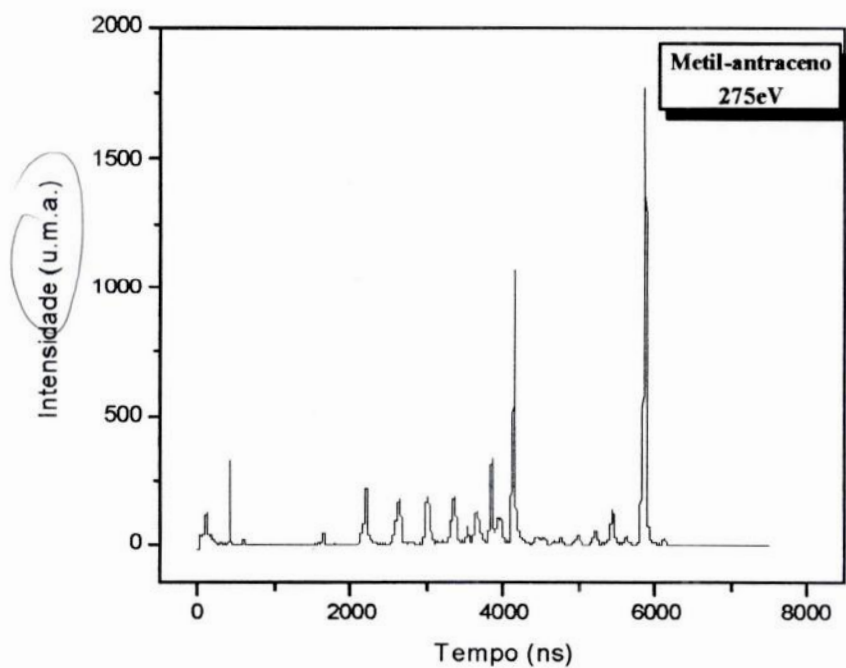


Figura 5.4– Espectro da intensidade dos fragmentos em função do tempo de vôo na energia dos fótons de 275 eV.

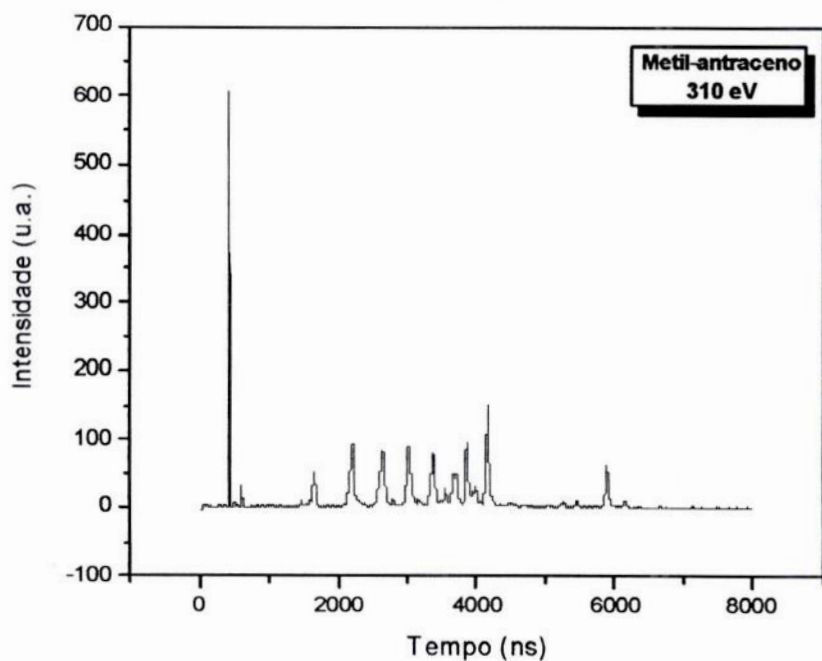


Figura 5.5 – Espectro da intensidade dos fragmentos em função do tempo de vôo na energia dos fótons de 310 eV.

Após o tratamento dos dados, descrito no capítulo IV, obtivemos os espectros apresentados nas figuras 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9.

De acordo com o espectro de massa obtido na energia 12 eV (figura 5.6) da molécula metil-antraceno as intensidades dominantes estão distribuídas entre elementos mais leves e mais pesados, não havendo preponderância em função da massa de um grupo em relação a outro. O espectro é dominado pelos fragmentos $C_2H_3^+$ ou $(CCH_3)^+$, $C_3H_3^+$ ou $(C_2CH_3)^+$, $C_4H_4^+$, $C_5H_5^+$, $C_6H_6^+$ $C_8H_8^+$, além do íon pai. Os fragmentos mais leves, C^+ , CH^+ , CH_2^+ e CH_3^+ , não são facilmente visualizados.

Na figura 5.7, mostramos a fragmentação do metil-antraceno pelos fótons de energia 21.21 eV. Podemos observar que o espectro é dominado pelo metil-antraceno ionizado $C_{14}H_9(CH_3)^+$, quebrando-se em poucos fragmentos com baixa intensidade $C_{13}H_{13}^+$, $C_{13}H_{11}^+$, $C_7H_{11}^+$ ($C_6H_8(CH_3)^+$, $C_6H_{11}^+$ e de baixíssimas intensidades, tais como $C_3H_3(CCH_3)^+$, $C_2H_4^+$ e CH_3^+ . Durante o tratamento dos picos para esta energia de 21 eV, a contribuição de muitos fragmentos foi descartada em função de resultados não razoáveis durante a desconvolução dos picos mais complexos.

Comparando os espectros referentes às energias 12 eV (figura 5.6) e 21.21 eV (figura 5.7), optamos por descartar a energia de 12 eV. A excessiva quantidade de fragmentos obtidos na energia de 12 eV pode estar associada a existência de harmônicos da radiação síncrotron nesta energia. A energia não estando monocromatizada poderia gerar uma fragmentação maior do que a esperada e os dados não são confiáveis.

Para a energia de 275 eV (figura 5.8), como esperado, observa-se uma estrutura mais rica de fragmentos. Ocorre a diminuição da intensidade do íon pai e o aumento da intensidade dos demais picos, os fragmentos mais leves agora podem ser melhor visualizados. O espectro é dominado pelos íons H^+ , $C_2H_3^+$, $C_2H_4^+$, $C_3H_8^+$, $C_4H_4^+$, $C_5H_5^+$, $C_6H_6^+$, $C_7H_6^+$ e $C_8H_2^+$, além do íon pai $C_{14}H_9(CH_3)^+$.

Ainda no espectro de massa na energia de 275 eV pode-se observar que o pico referente ao H^+ é consideravelmente maior que o pico referente ao CH_3^+ , o que indica que a perda do H^+ é mais fácil do que do CH_3^+ . Mais adiante poderemos verificar que na energia de 310 eV este fato acentua-se muito mais. Notamos que depois do pico pai, o íon mais abundante é o $C_8H_3^+$ que também pode ser o $C_7CH_3^+$.

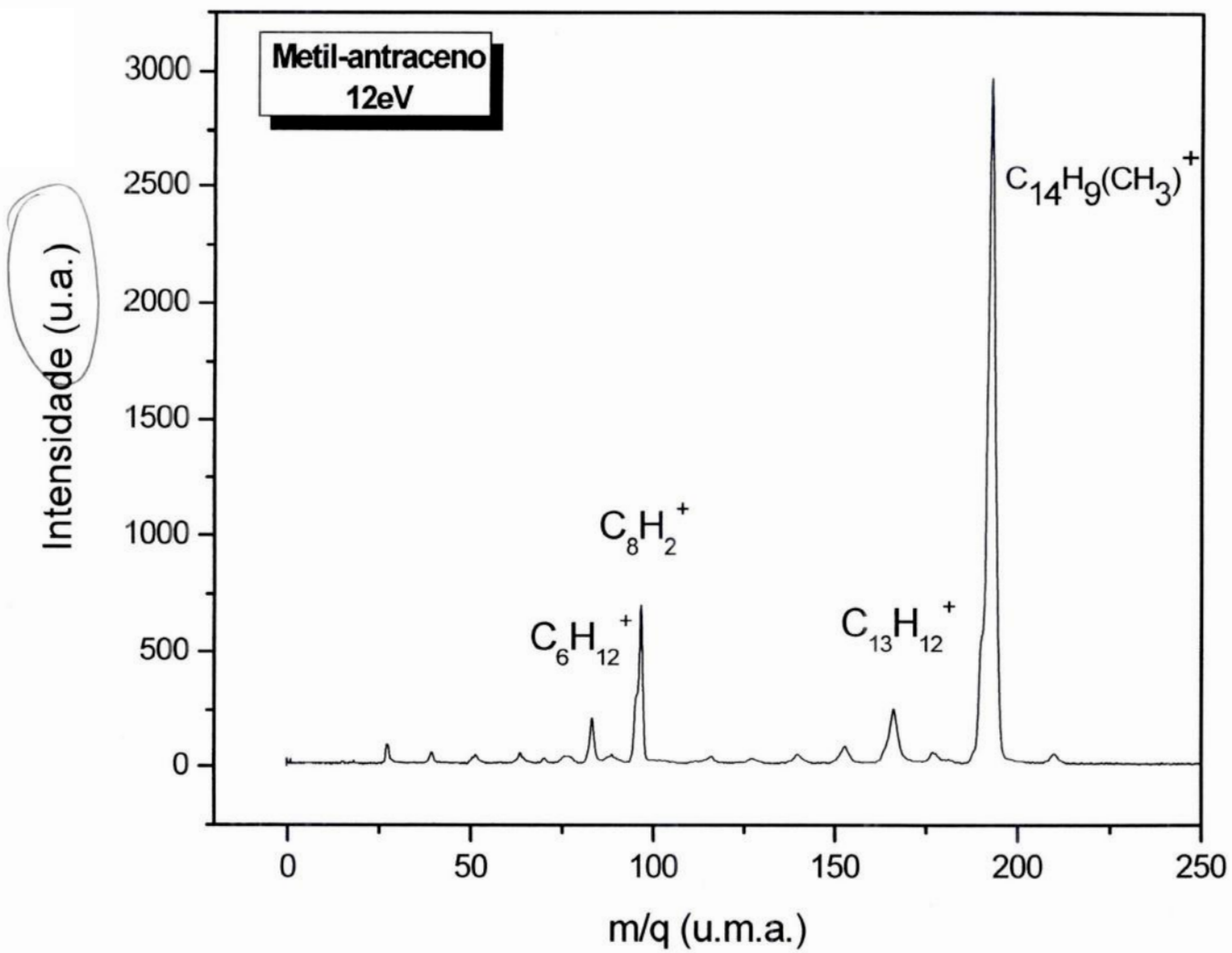


Figura 5.6 – Espectros de massa da molécula Metil-antraceno na energia dos fótons de 12eV.

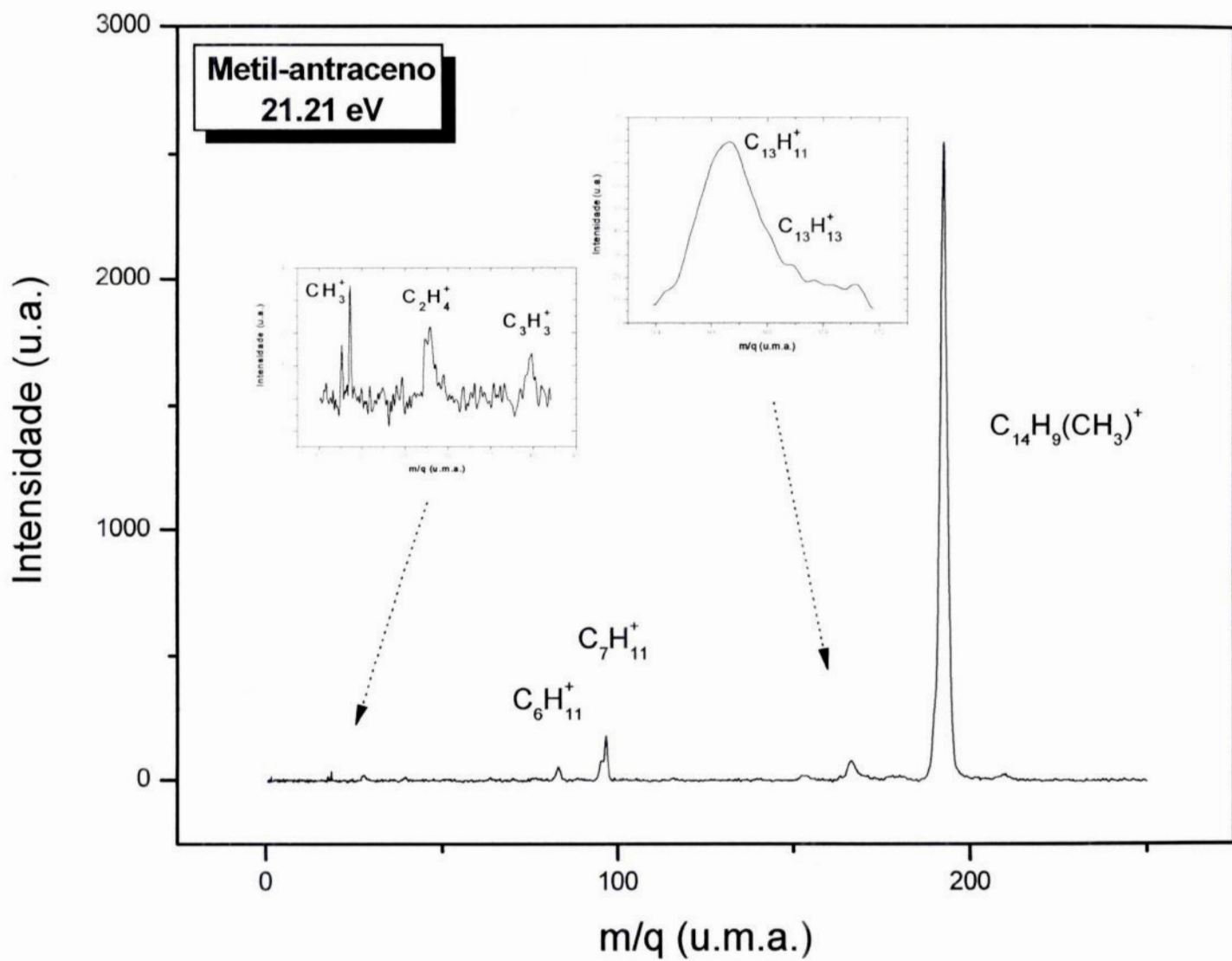


Figura 5.7 – Espectros de massa da molécula Metil-antraceno na energia dos fótons de 21.21eV

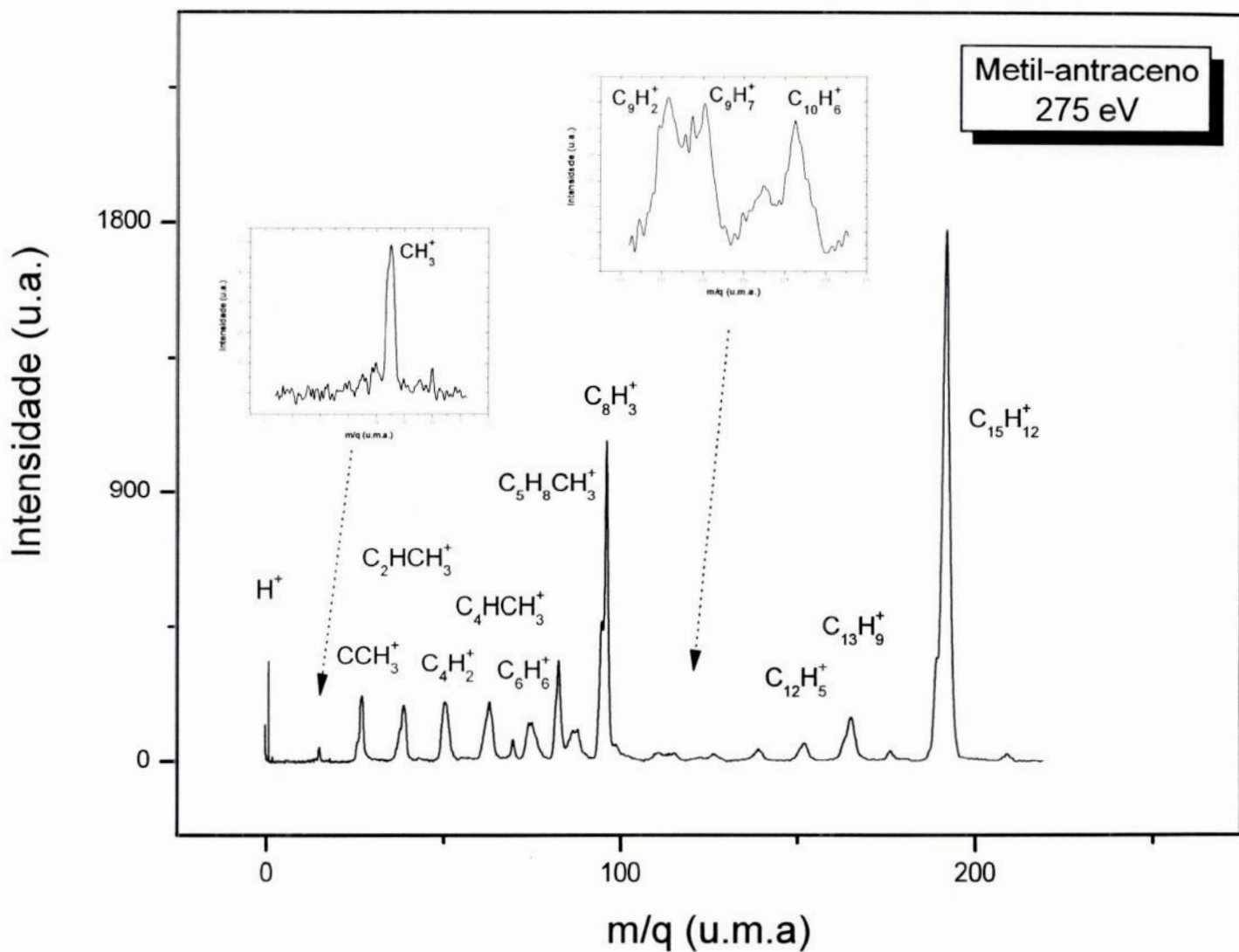


Figura 5.8 – Espectros de massa da molécula Metil-antraceno na energia dos fótons de 275eV

5.3 – Fragmentação Iônica após ionização do C1s

Quando a energia é alterada para 310 eV (acima do limiar do C1s), figura 5.9, podemos observar as seguintes principais diferenças:

- i) O íon molecular ainda se encontra presente no espectro, porém com baixíssima intensidade.
- ii) Observa-se a diminuição da intensidade de fragmentos mais pesados e aumento da intensidade dos picos referentes aos íons mais leves, configurando uma maior fragmentação, ver figura 5.10. A tabela 5.1 apresenta os fragmentos iônicos gerados nos espectros PEPICO do metil-antraceno nas três energias consideradas e suas respectivas abundâncias percentuais (rendimento iônico parcial - PIY).
- iii) O espectro da molécula metil-antraceno é dominado pelos íons H^+ , CH_4^+ , $C_2H_3^+$, $C_2H_4^+$, $C_3H_8^+$, $C_4H_4^+$, $C_5H_5^+$, $C_6H_6^+$, $C_7H_6^+$ e $C_8H_2^+$. A figura 5.11 mostra alguns fragmentos de carga simples do espectro nas energias de 275 eV e 310 eV.
- iv) A fragmentação levando o surgimento de espécies mais leves produz estruturas bem mais largas quando comparada à fragmentação induzida por fótons de energia mais baixa. Este alargamento é relacionado à função da distribuição inicial de energia cinética dos fragmentos. Estados eletrônicos excitados em camada interna são em geral altamente repulsivos e como consequência imediata, parte da energia cedida pelos fótons é encontrada como energia cinética dos fragmentos. Ver figura 5.12.
- v) A excitação da molécula metil-antraceno por fótons de 310 eV está associada, muito provavelmente, à ionização de elétrons do 1s dos átomos de carbono. A ionização de elétrons de camada interna, por sua vez, dão origem a processos Auger com a consequente formação de íons de carga dupla ou tripla de natureza instável. A formação de elevado número de íons de pouca estabilidade explicaria, provavelmente, a extensa fragmentação observada no espectro de massa.
- vi) Podemos observar nitidamente que o pico referente ao H^+ é muito maior do que o pico referente ao CH_3^+ , o que já ocorrera na energia de fótons de 275 eV. Evidenciando a grande perda de H^+ .

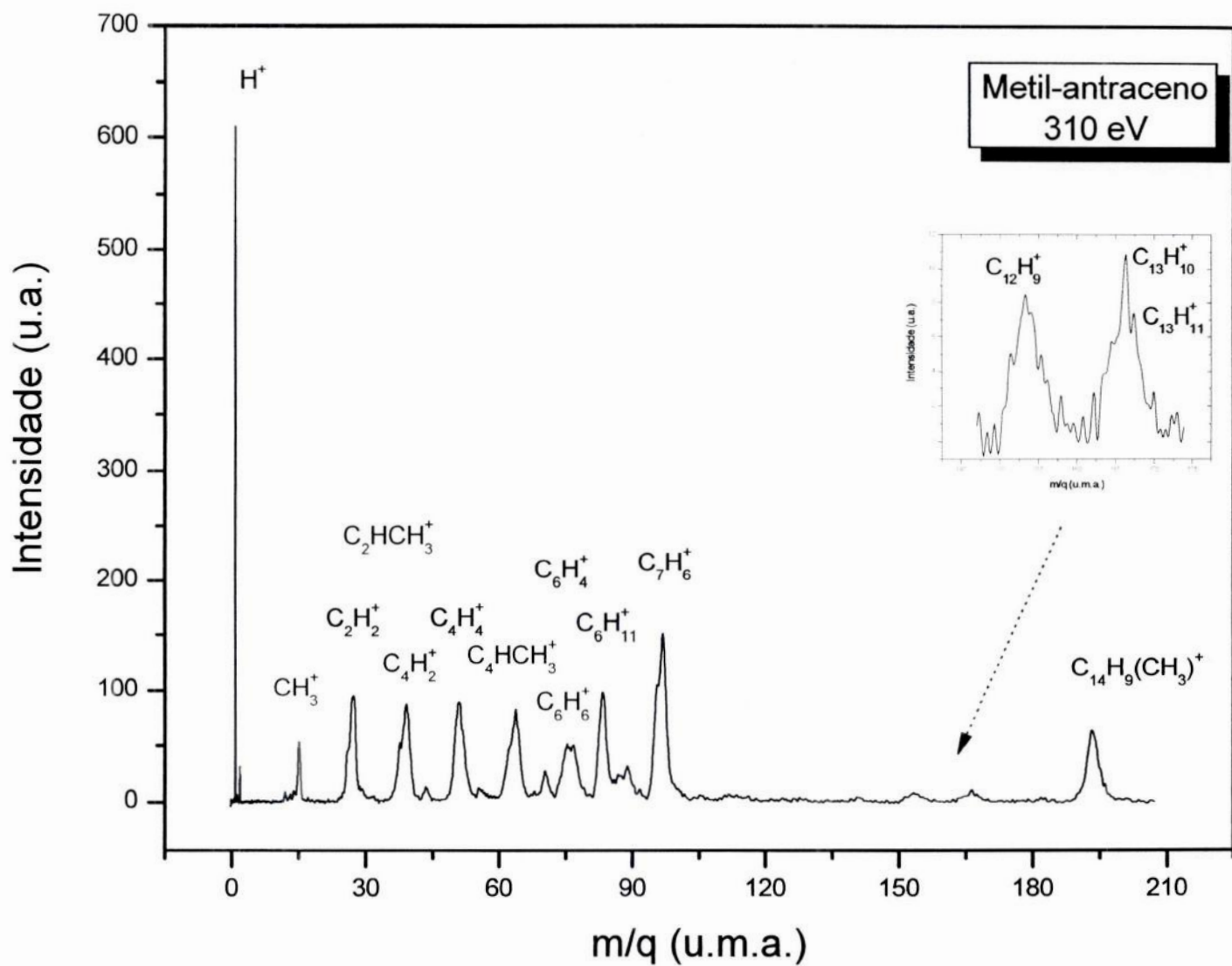


Figura 5.9 – Espectros de massa da molécula Metil-antraceno na energia de 310eV.

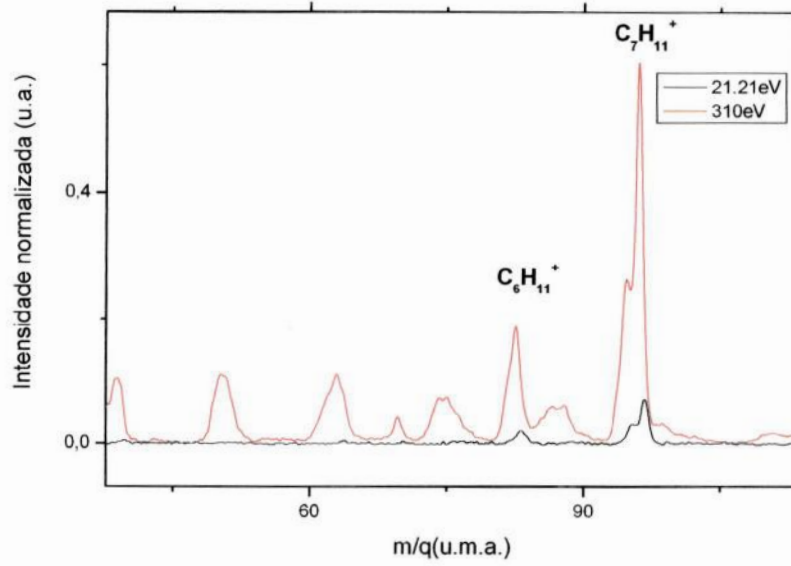


Figura 5.10– Espectro que mostra o surgimento de fragmentos para energias mais altas.

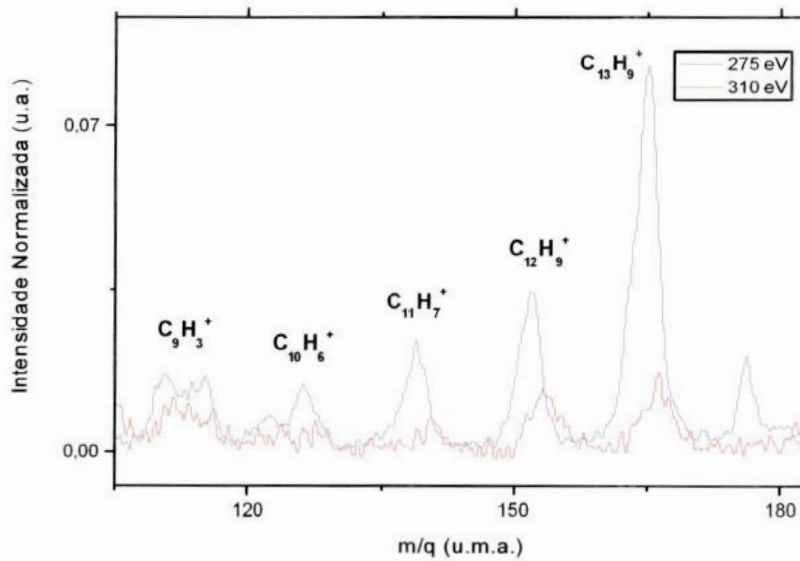


Figura 5.11 – Fragmentos de carga simples do espectro nas energias 275 eV e 310 eV.

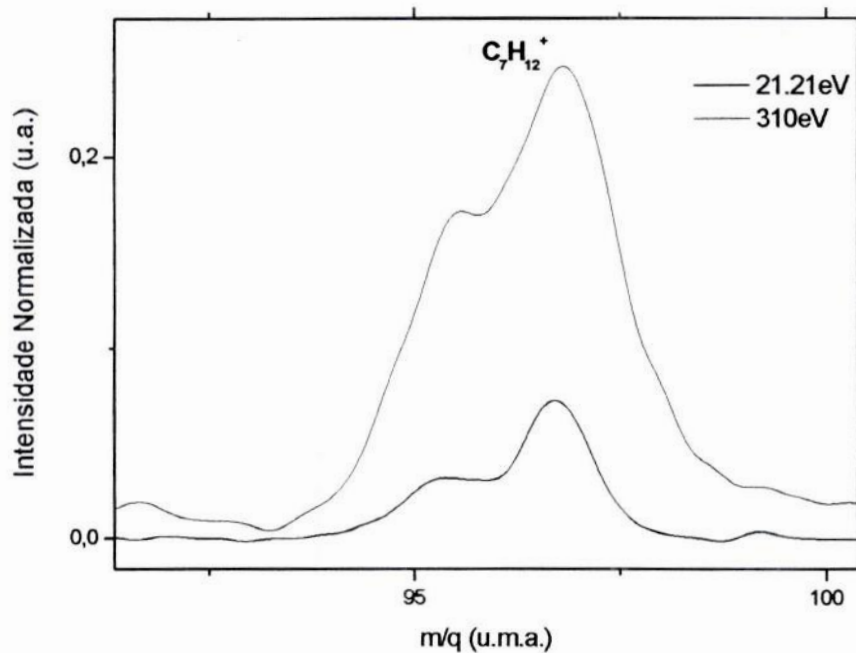


Figura 5.12 – Produção de estruturas mais largas com aumento da energia.

Tabela 5.1 - Rendimento iônico parcial em função da energia dos fótons

Fragmento Iônico m/q (u. arb.)		Rendimento iônico parcial em função da energia dos fótons		
		21.21 eV	275 eV	310 eV
1	H ⁺	**	2,00	13,16
2	H ₂ ⁺	**	0,11	0,93
12	C ⁺	**	**	0,23
13	CH ⁺	**	**	0,17
14	CH ₂ ⁺	**	**	0,27
15	CH ₃ ⁺	**	0,75	2,95
25	CCH ⁺	**	**	0,19
26	C ₂ H ₂ ⁺	**	0,66	1,99
27	CCH ₃ ⁺	**	4,90	**
28	C ₂ H ₄ ⁺	0,46	0,14	8,08
29	C ₂ H ₅ ⁺	**	0,15	0,49
36	C ₃ ⁺	**	**	0,22

38	$C_3H_2^+$	**	1,78	2,35
40	$C_2HCH_3^+$	**	4,01	7,98
41	$C_3H_5^+$	**	0,12	0,28
43	$C_3H_7^+$	**	**	0,22
44	$C_3H_8^+$	**	**	0,37
49	C_4H^+	**	**	0,19
50	$C_4H_2^+$	**	5,77	6,57
52	$C_3HCH_3^+$	**	0,26	3,01
53	$C_4H_5^+$	**	0,14	**
54	$C_4H_6^+$	**	**	0,20
55	$C_4H_7^+$	**	**	0,30
56	$C_4H_8^+$	**	**	0,20
57	$C_4H_9^+$	**	**	0,16
58	$C_4H_{10}^+$	**	**	0,15
60	C_5^+	**	0,07	0,13
63	$C_5H_3^+$	**	**	2,60
64	$C_4HCH_3^+$	**	5,85	5,87
65	$C_4H_2CH_3^+$	**	0,15	**
66	$C_5H_6^+$	**	**	0,37
67	$C_5H_7^+$	**	0,13	0,17
68	$C_5H_8^+$	**	0,12	0,27
69	$C_5H_9^+$	**	**	0,14
70	$C_5H_{10}^+$	**	1,01	1,54
72	$C_5H_{12}^+$	**	0,09	0,22
73	C_6H^+	**	**	0,37
74	$C_6H_2^+$	**	1,84	0,32
75	$C_6H_3^+$	**	2,34	1,69
76	$C_6H_4^+$	**	**	0,87
77	$C_6H_5^+$	**	0,25	**
78	$C_6H_6^+$	**	0,19	3,02
79	$C_6H_7^+$	**	**	0,34
80	$C_6H_8^+$	**	**	0,26
83	$C_5H_8CH_3^+$	1,56	5,79	7,11
86	$C_7H_2^+$	**	0,78	0,42

87	$C_7H_3^+$	**	1,24	0,61
88	$C_7H_4^+$	**	1,72	0,64
90	$C_7H_6^+$	**	**	0,30
91	$C_7H_7^+$	**	**	0,39
95	C_7H_{11}	1,90	5,46	**
96	$C_6H_9CH_3^+$	**	11,30	3,86
97	C_8H^+	3,86	**	8,33
99	$C_8H_3^+$	**	1,01	0,44
100	$C_8H_4^+$	**	**	0,37
102	$C_8H_6^+$	**	**	0,24
105	$C_8H_9^+$	**	**	0,27
110	$C_9H_2^+$	**	0,23	**
111	$C_9H_3^+$	**	0,53	0,16
112	$C_9H_4^+$	**	**	0,19
113	$C_9H_5^+$	**	0,17	0,17
114	$C_9H_6^+$	**	0,20	**
115	$C_9H_7^+$	**	0,49	**
125	$C_{10}H_5^+$	**	0,07	**
126	$C_{10}H_6^+$	**	0,26	**
127	$C_{10}H_7^+$	**	0,14	**
128	$C_{10}H_8^+$	**	0,08	**
139	$C_{11}H_7^+$	**	0,97	**
149	$C_{12}H_5^+$	**	0,09	**
152	$C_{12}H_8^+$	**	1,34	**
153	$C_{12}H_9^+$	**	**	0,51
154	$C_{12}H_{10}^+$	**	0,09	**
165	$C_{13}H_9^+$	**	3,61	**
166	$C_{13}H_{10}^+$	**	**	0,39
167	$C_{13}H_{11}$	3,12	**	0,25
169	$C_{13}H_{13}$	0,26	**	**
176	$C_{14}H_8^+$	**	0,53	**
189	$C_{15}H_9^+$	**	3,25	**
192	$C_{15}H_{12}$	88,84	27,77	0,19
193	$C_{14}H_9(CH_3)^+$	**	**	4,49

Capítulo VI - Conclusões e Perspectivas

Estudamos os processos de ionização de elétrons de valência e de camadas internas e a subsequente dissociação da molécula metil-antraceno ($C_{14}H_9CH_3$). Utilizando fótons no Ultravioleta (UV) e Raios-X (luz síncroton), determinamos a abundância parcial de cada fragmento iônico observado nos espectros de massa obtidos em várias energias.

Como a interação por fótons é um processo basicamente ressonante, no qual os fótons são totalmente absorvidos, a observação de fragmentos de massa elevada no espectro induzido por UV pode, por sua vez, indicar que a interação dos fótons com a molécula estaria sendo dominada por processos relacionados com a ionização de orbitais de valência. Observamos que o metil-antraceno é muito resistente aos fótons UV, fragmentando-se pouco. Este dado indica que esta molécula sobrevive mais aos fótons de UV (21.21 eV).

Notamos que o íon pai $C_{14}H_9(CH_3)^+$ é o mais abundante no espectro de massa em 21.21 eV. Isto confirma o fato que os PAHs absorvem no UV, rearranjam-se internamente e emitem no infravermelho. Nas observações astronômicas de diversas nebulosas planetárias contendo PAHs é comum a detecção das transições vibracionais no infravermelho devido, principalmente, as vibrações das ligações C-H, C-C, etc. Em energias mais altas, Raios-X, observamos diversos fragmentos, isto é, a molécula é mais destruída, produzindo fragmentos mais leves. Neste caso, podemos entender o resultado considerando-se a ionização de elétrons de camadas internas, que conduz a processos Auger e, por conseqüência, resulta na fragmentação intensa da molécula.

As análises realizadas evidenciam e comprovam a importante função do processo Auger na fragmentação induzida por fótons. O mecanismo de explosão coulombiana associado com o processo Auger poderia explicar de fato, o aumento da distribuição de energia cinética dos fragmentos iônicos, com reflexo de alargamento dos picos. Ao mesmo tempo, observou-se uma maior eficiência da molécula em dissociar-se, evidenciada pela drástica diminuição do íon molecular e elevação da intensidade de fragmentos iônicos mais leves para fótons de Raios-X.

A identificação dos fragmentos nos espectros de massa também nos permitiu verificar que radicais e moléculas detectados na nebulosa planetária CRL 618 - como o C_4H_2 , C_6H_2 , C_4HCH_3 e C_2HCH_3 - são produtos da fotofragmentação da molécula metil-antraceno. Este resultado nos leva a supor que estes fragmentos podem ser resultantes

da fotodissociação de outros PAHs metilados, corroborando com outros resultados na literatura que sugerem a existência deste grupo molecular no meio interestelar.

Dando continuidade ao estudo iniciado neste projeto, pretende-se futuramente obter espectros com maior resolução em massa - o que possibilitará a identificação mais precisa dos fragmentos, fazendo inclusive uso de técnicas de dupla e tripla ionização (PE2PICO e PE3PICO) para realizarmos um estudo completo da molécula metil-antraceno envolvendo fotoionização da camada interna. Pretendemos também comparar os resultados obtidos neste trabalho com os resultados da molécula antraceno, com o objetivo de investigar rigorosamente o papel do CH_3 quanto à estabilidade da molécula metil-antraceno.

Referências

- Atkins P., de Paula J.; Physical Chemistry, Oxford, 2001.
- B. H. Bransden e C. J. Joachain, Introduction to quantum mechanics, Longman Scientific & Technical (1989).
- Britto de Castro, A. R.; Fonseca P. T.; Pacheco J. G.; Verdugo, J. E.; Graeff M. S. Z.; Fraguas, G., Braz. J. Phys., 23, 53-56 (1993).
- Bujarrabal, V.; Gómez-González, J.; Bachiller, R.; & Martín-Pintado, J., Proto-Planetary Nebulae: the Case of CRL 618, A&A, 204-242 (1988).
- Cadwell, B. J., Wang, H., Feigelson, E. D., Frenklach, M., Apj, 429, 285 (1994).
- Cernicharo, J.; Guélin, M.; Matín-Pintado, J. Peñalver, J.; and Mauersberger, R., A 200 Km s⁻¹ Molecular Outflow in the Protoplanetary Nebula CRL 618, A&A 222, L1-L4 (1989).
- Cernicharo, J.; Heras, A. M.; Pardo, J. R.; Tielens, A. G. G. M.; Guélin, M.; Dartois, E.; Neri, R.; and Waters, L. B. F. M., Methylpolyynes and Small Hydrocarbons in CRL 618, ApJ, vol 546 L127-L130 (2001).
- Cernicharo, J.; Heras, A. M.; Tielens, A. G. G. M.; Pardo, J. R.; Herpin, F.; Guélin, M.; Waters, L. B. F. M., Infrared Space Observatory's Discovery of C₄H₂, C₆H₂, and Benzene in CRL 618, ApJ, vol 546 L123-L126 (2001).
- Cernicharo, J.; Heras, A. M.; Tielens, A. G. G. M.; Pardo, J. R.; Herpin, F.; Guélin, M., Methylpolyynes and Small Hydrocarbons in CRL 618, ApJ, vol 546 L127-L130, (2001).
- Fonseca, P. T. ; Pacheco, J. G.; Samogin, E. D. A.; de Castro A. R. B., Ver. Sci. Instr. 63, 1256 (1992).

Frasinski L. J.; Stankiewicz M.; Randall K. J.; Hatherley P. A.; Codling K., *J.Phys. B.*, 19, L819 (1986).

Gail, H. P., Sedlmayr, E., *A&A*, 132, 163, (1984).

Gail, H. P., Sedlmayr, E., *Physical Processes in Interstellar Clouds*, p275-303, G. E. Morfill and M. Scholer Eds, D. Reidel Publishing Company (1987).

Holoubek I., Čáslavský J., Kořínek P., Štaffová K., Kohoutek J., Hrdlička A., The fate of selected organic pollutants in the environment. Part XXVIII. Levels of PAHs and some halogenated POPs in ambient air in Czech Republic. *Polycyclic Aromatic Compounds* 9, Project TOCOEN, 159-167 (1996).

Kraus J. D., *Radio Astronomy*, Cygnus-Quasar Books (1966).

Lago, A. F.; Coutinho, L. H.; Marinho, R. R. T.; Naves de Brito, A.; de Souza, G. G. B., *Chem. Phys.*, submetido (2003).

Maciel, J. B.; *Fragmentação de Moléculas Através do emprego da Luz Síncroton e de um Novo Espectrômetro de Massas de Tempo de Vôo*, Tese de doutorado, DFQ/IQ/UFRJ (2000).

Maciel, W. J., *Astrofísica do Meio Interestelar*, Edusp 2002.

Maciel, W. J., *Evolução Química da Galáxia*, Edusp 1998.

Martín-Pintado, J.; Gaume, R. A.; Bachiller, R.; & Johnston, K. J., The 150 AU Structure of the Radio Continuum and the Ammonia Bipolar Outflow in CRL 618, *ApJ*, 419, 725 (1993).

Pauling, L.; Wilson E. B., *Introduction to Quantum Mechanics with applications to Chemistry*, 2 nd edition, Dover Publications (1985).

Pilar F. L., *Elementary Quantum Chemistry*, 2 nd edition, Dover Publications, 2001.

Salama F. e Allamandola L. J., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Diffuse Interstellar Bands, *Adv. Space Res.* Vol. 15, 413 (1995).

Salama F. e Allamandola L. J., The Ultraviolet and Visible Spectrum of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon $C_{10}H_8^+$: Possible Contributions to the Diffuse Interstellar Bands and to the Ultraviolet-Visible Extinction, *ApJ* 395, 301 (1992).

Salama F.; Bakes E.; Allamandola L. J.; e Tielens A. G. G. M., Assessment of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon - Diffuse Interstellar Band Proposal, *ApJ*. 458, 621 (1996).

Salama F.; Galazutdinov G. A.; Krelowski J.; Allamandola L. J. e Musaeu F.A., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Diffuse Interstellar Bands. A Survey, *ApJ*, 526,265 (1999).

Salama F.; Joblin C.; Allamandola L. J.; Tielens A. G. G. M. e Snowds T. P., Absorption Spectroscopy of Neutral and Ionized PAHs. Implications for the Diffuse Interstellar Bands in *The Diffuse Interstellar Bands*, , Klüwer Academic Publishers, p. 207 (1995).

Santos, A. C. F.; Lucas, C. A.; de Souza G. G. B.; *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom*, 114-116, 115 (2001).

Shan, J.; Suto, M.; and Lee, L. C., 3.3 Micron Emission from Ultraviolet Excitation of Some Aromatic Molecules, *ApJ*, 383, 459-465 (1991).

Vijh U. P.; Witt A. N.; Gordon K. D., Discovery of Blue Luminescence in the Red Rectangle: Possible Fluorescence from Neutral Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules?, *ApJ*, 606, L65-L68 (2004).

Voit, G.M., *Man.Not.Ast. Soc.*, 258, 841 (1992)

Wiley W.C., McLaren I.H., *Rev. Sci. Instrum.*, 26, 1150 (1955).

Woods, P. M.; Millar, T. J.; Herbst, E., and Zijlstra A. A.; The Chemistry of
Protoplanetary Nebulae, A&A 402, 189-199 (2003).