



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

***Fotodestruição do Benzeno em***  
***Ambientes Interestelares***

Autor(a): Rosicler da Silva Neves

Orientador(a): Dra. Heloísa Maria Boechat Roberty

Rio de Janeiro

2007

# **Fotodestruição do Benzeno em Ambientes Interestelares**

Rosicler da Silva Neves

Dissertação submetida ao Departamento de Astronomia do Instituto Observatório do Valongo da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de mestre em Astronomia.

Aprovada por:

---

Heloisa Maria Boechat Roberty, (OV/UFRJ)

---

Ruth Bomfim Gruenwald (IAG/USP)

---

Stênio Dore de Magalhães (IF/UFRJ)

---

Maria Luiza Rocco Duarte Pereira (IQ/UFRJ)

---

Gustavo Frederico Porto de Mello (OV/UFRJ)

Rio de Janeiro – Brasil

2007

NEVES, ROSICLER DA SILVA

Fotodestruição do Benzeno em Diferentes Ambientes  
Interestelares [Rio de Janeiro] 2007

XVI, 121p. 29,7 cm (Observatório do Valongo/UFRJ,  
M.Sc., Astronomia, 2007)

Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro,  
Observatório do Valongo

1. Meio Interestelar
2. Fotodestruição
3. Tempo de Meia Vida
4. Espectroscopia de Coincidência Elétron-Íon
5. Luz Síncrotron

I. Observatório do Valongo/UFRJ II. Título (série)

## 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, sem os quais o desenvolvimento deste trabalho não seria possível.

Aos professores Gustavo Mello (OV) e Silvia Lorenz (OV), pelo tempo, atenção e conhecimento.

Aos amigos Daniel e Alexandre e a todos os colegas do Observatório do Valongo e do Observatório Nacional que me acompanharam e me apoiaram nessa trajetória, sem os quais esta caminhada teria sido infinitamente mais difícil.

Aos queridos amigos Luis Donadio, Bia, Duaia Assumpção, Jacyan Castilho, Juliana, Luciana Sales e Suzana Herculano-Houzel pela amizade, carinho e grande incentivo.

Aos amigos Ana Mônica, Diana e Sergio Pilling pela amizade, pelo tempo e discussões acerca do tratamento dos dados.

Aos companheiros do Ciência em Cena/Museu da Vida pelo carinho e incentivo; à Iloni Seibel, José Ribamar Ferreira e Pedro Paulo Soares pelo grande apoio.

À minha família e meus cães pelo apoio, paciência e amor incondicional.

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

*À minha família  
e meus queridos e verdadeiros amigos*

## Resumo

---

A abundância de uma dada molécula interestelar depende da sua taxa de formação e da taxa de destruição, sendo que esta depende da seção de choque de dissociação em função da energia do fóton. Estudamos experimentalmente os processos de fotoionização e fotodissociação da molécula benzeno ( $C_6H_6$ ) e o benzeno deuterado ( $C_6D_6$ ). O benzeno é um essencial intermediário nos mecanismos de formação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), grupo molecular considerado responsável pelas bandas infravermelhas não identificadas (UIR), observadas em diferentes objetos astronômicos.

Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), usando fótons na faixa do ultravioleta e raios-X moles. A montagem experimental consistiu de uma câmara de alto vácuo contendo um espectrômetro de massa por tempo de voo (TOF-MS). Fazendo uso das técnicas de coincidência elétron-ion foram obtidos os espectros de massas, determinamos as energias cinéticas, a abundância de cada íon resultante das fragmentações correspondentes e as seções de choque de fotoionização e de fotodissociação.

Observamos que a molécula  $C_6H_6$  é extremamente resistente aos fótons UV, confirmando que os PAHs absorvem os fótons ultravioletas e após rearranjos energéticos internos emitem no infravermelho. No entanto, essa molécula é destruída pelos raios-X moles, produzindo inúmeros fragmentos iônicos. O benzeno deuterado comparado ao benzeno apresentou maior resistência à radiação, provavelmente devido à maior estabilidade da ligação C-D. Também foram observados e identificados íons duplamente carregados de natureza estável.

A partir da seção de choque de destruição determinamos a taxa de dissociação e o tempo de meia vida do  $C_6H_6$  e  $C_6D_6$  em diferentes ambientes astrofísicos.

## Abstract

---

The abundance of interstellar molecules depends on their dissociation and destruction rate, and those depend on the photodissociation cross section which is function of the photon energy. We had experimentally study photoionization and photodissociation processes of the benzene ( $C_6H_6$ ), and the deuterated benzene ( $C_6D_6$ ). Benzene is an essential intermediate in the formation pathways of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which are thought to be responsible for unidentified infrared bands (UIR), observed in different astronomical environments.

The measurements were taken at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), using soft X-ray and UV photons. The experimental set-up consists of a high vacuum chamber with a Time-Of-Flight Mass Spectrometer (TOF-MS). Kinetic energy distributions, abundances for each ionic fragment and dissociative and non-dissociative photoionization cross sections were determined by using PhotoElectron PhotoIon Coincidence techniques.

We have observed that  $C_6H_6$  is extremely resistant to UV photons, confirming that PAHs absorb the UV photons and after some internal energetic rearrangements, they can emit in the IR range. However, this molecule is destroyed by soft X-rays photons producing several ionic fragments. We also observed that  $C_6D_6$  is more resistant than benzene. Stable doubly-charged species were observed.

From the photodissociation and cross sections we have determined the photodissociation rate and the half-life of  $C_6H_6$  and  $C_6D_6$  in different astrophysical environments.

# Sumário

---

Ficha Catalográfica .....	ii
Agradecimentos .....	iii
Dedicatória .....	iv
Resumo .....	v
Abstract .....	vi
Índice .....	vii
Índice de Figuras .....	x
Índice de Tabelas .....	xiv

# Índice

---

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO I – Nascimento, vida e morte das estrelas</b> .....	4
1.1 - Regiões de formação estelar .....	5
1.2 - A síntese dos compostos orgânicos e inorgânicos em estrelas evoluídas .....	7
1.2.1 - Fase pós-AGB: um fascinante laboratório Astroquímico .....	9
1.3 - Raios-X em Nebulosas Planetárias .....	11
1.4 - Regiões dominadas por fótons UV e Raios-X (PDRs e XDRs) .....	12



<b>CAPÍTULO II – Moléculas Interestelares: PAHs e PADs</b>	<b>15</b>
2.1 - As Bandas Infravermelhas Não Identificadas e a Hipótese dos PAHs .....	17
2.1.1 - Propriedades dos PAHs interestelares .....	20
2.2 - PAHs deuterados (PADs) no Meio Interestelar .....	22
2.2.1 Espectroscopia dos PAHs deuterados interestelares .....	22
2.3 - Detecções e evidências da existência dos PAHs e PADs no Meio Interestelar ..	24
2.4 - Mecanismos de Formação dos PAHs .....	26
<b>CAPÍTULO III – Interação da Radiação com a Matéria</b>	<b>30</b>
3.1 - Regiões do Espectro eletromagnético: ultravioleta distante e raios-X-moles .....	32
3.2 - Processos de fotoabsorção, fotoexcitação e fotoionização eletrônica .....	33
3.3 – Processos de relaxação eletrônica .....	34
3.3.1 - Relaxação por Fluorescência de Raios-X .....	35
3.3.2 - Relaxação por Ionização Auger .....	36
3.3.3 - Relaxação por Dissociação iônica .....	38
<b>CAPÍTULO IV – Método Experimental</b>	<b>39</b>
4.1 - Espectrometria de massa por tempo de voo (TOF-MS) .....	39
4.1.1 - Equações de Wiley-McLaren para o cálculo do tempo de voo .....	41
4.2 - A Radiação síncrotron .....	45
4.3 - Montagem Experimental .....	49
4.4 - Espectros obtidos e Tratamento dos dados .....	51
4.4.1 - Técnica de coincidência simples .....	52

4.4.2 - Técnica e espectro PE2PICO .....	53
4.4.3 - Técnica e espectro PE3PICO .....	54
4.5 – Calibração dos espectros em massa .....	55
4.6 – Análise dos Espectro .....	56
4.6.1 - Percentual de Produção Iônica (PIY) .....	56
4.6.2 - Energia Cinética dos Fragmentos Iônicos .....	57
4.6.3 - Seções de Choque Absoluta de Fotoionização $\sigma_{ph-i}$ e fotodissociação $\sigma_{ph-d}$ .....	60
4.6.4 - Tempo de vida médio .....	61
4.6.5 - Mecanismos de dissociação de íons multiplamente carregados .....	62
<b>CAPÍTULO V – Resultados Experimentais e Análises</b>	<b>67</b>
5.1 – Benzeno .....	68
5.1.1 - Análise dos resultados obtidos através da Técnica PEPICO .....	69
5.1.2 - Análise dos resultados obtidos através da Técnica PE2PICO e PE3PICO .....	93
5.1.3 - Implicações Astrofísicas .....	99
<b>CAPÍTULO VI – Conclusões e Considerações Finais</b>	<b>111</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>117</b>

# Índice de Figuras

---

## CAPÍTULO I

Figura 1.1 - Estrutura de uma estrela altamente evoluída de cerca de 20 massas solares .....	7
Figura 1.2 - Diagrama de uma nebulosa planetária .....	10
Figura 1.3 – Exemplos de nebulosas planetárias. Algumas são esféricas (a) helicoidais (b), outras possuem estruturas bipolares (c) e outras possuem formas irregulares (d) .....	11
Figura 1.4 - Espectro de emissão em raios-X das nebulosas planetárias BD+ 303639, Hen 3-1475, NGC 6543, NGC 7009 .....	12
Figura 1.5 - Diagrama esquemático da região de fotodissociação. A PDR é iluminada pela esquerda desde a região predominantemente atômica .....	13

## CAPÍTULO II

Figura 2.1 - Modos vibracionais dos PAHs (Gail & Sedlmayer 1987) .....	19
Figura 2.2 - Bandas UIR (Kwok 2004) .....	19
Figura 2.3 - Espectro de algumas regiões galácticas, com diferentes intensidades de campo de radiação G (Bernard et al. 1997) .....	24
Figura 2.4 - Espectro no Infravermelho, de 3-20 $\mu\text{m}$ , da Nebulosa de Órion e de M17. Espectros obtidos pelo ISO SWS (Peeters et al. 2004) .....	25
Figura 2.5 - Peeters et al. 2004. Detalhes descritos no corpo do texto .....	25

## CAPÍTULO III

Figura 3.1 - Espectro eletromagnético .....	31
Figura 3.2 - Relaxação por fluorescência de raios-X .....	35

Figura 3.3 - Representação esquemática dos processos de ionização Auger .....	38
---	----

## CAPÍTULO IV

Figura 4.1 - Representação esquemática do experimento usado para a obtenção de espectros de massa utilizando a técnica de tempo de voo .....	40
Figura 4.2 - Esquema simplificado de um espectrômetro por Tempo de voo .....	41
Figura 4.3 - Esquema do cone de radiação (Kraus 1966) .....	46
Figura 4.4 – Nebulosa do Caranguejo .....	46
Figura 4.5 – Anel de armazenamento, LNLS .....	47
Figura 4.6 - A figura mostra a localização das linhas nas instalações do LNLS .....	49
Figura 4.7 - Fotografia da estação experimental utilizada no LNLS .....	50
Figura 4.8 - Modelos geométricos típicos de espectros de coincidência PE2PICO... ..	54
Figura 4.9 – Esquema de uma partícula carregada sujeita a um campo elétrico .....	58

## CAPÍTULO V

Figura 5.1 - Diferentes representações da estrutura da molécula benzeno .....	68
Figura 5.2 - Espectro de massa da molécula benzeno, obtido a partir da dissociação por fótons de 21,21 eV .....	69
Figura 5.3 - Espectro de massa da molécula benzeno, obtido a partir da dissociação por fótons de 34 eV .....	70
Figura 5.4 - Comparação do espectro dos rendimentos de cada fragmento detectado entre os obtidos com fótons na energia de 21,21 eV e os fragmentos obtidos por impacto de elétrons na energia de 70 eV (NIST chemistry webbook) ...	72
Figura 5.5 - Espectros de massas da molécula Benzeno obtidos com fótons na faixa dos raios-X moles .....	76
Figura 5.6 - Espectro de massa obtido pela fotodissociação da molécula benzeno por fótons de 289 eV .....	77
Figura 5.7 - Espectro da molécula benzeno na energia de 282 eV com destaque para a formação de íons duplamente carregados .....	78

Figura 5.8 - Comparação entre os espectros PEPICO do C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , obtidos nas energias de 282 eV e 301 eV .....	79
Figura 5.9 - Comparação entre os espectros PEPICO do C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , obtidos nas energias de 21,21 eV e 301 eV .....	80
Figura 5.10 - PIY de alguns fragmentos do benzeno em função da energia dos fótons incidentes .....	82
Figura 5.11 - Espectro de massas da molécula benzeno deuterado, obtido a partir da dissociação por fótons de 21,21 eV .....	83
Figura 5.12 - Espectro de massas da molécula benzeno deuterado, obtido a partir da dissociação por fótons de 34 eV .....	84
Figura 5.13 - Comparação do espectro dos rendimentos de cada fragmento detectado entre os obtidos com fótons na energia de 21,21 eV e os fragmentos obtidos por impacto de elétrons na energia de 70 eV (NIST chemistry webbook) ...	86
Figura 5.14 - Espectros de massa da molécula Benzeno deuterado, obtidos com fótons na faixa dos raios-X moles .....	89
Figura 5.15 - Espectro de massa da molécula benzeno deuterado obtido pela fotodissociação por fótons de 288 eV .....	89
Figura 5.16 - PIY de alguns fragmentos do benzeno deuterado em função da energia dos fótons incidentes .....	92
Figura 5.17 - Espectro PE2PICO do benzeno na energia de 285 eV com destaque para algumas coincidências .....	94
Figura 5.18 - Espectro PE2PICO do benzeno deuterado na energia de 288 eV com destaque para algumas coincidências .....	97
Figura 5.19 - Seção de choque de $\sigma_{\text{ph-i}}$ e $\sigma_{\text{ph-d}}$ determinadas para o benzeno na faixa de 282 a 301 eV .....	108
Figura 5.20 - Seção de choque de $\sigma_{\text{ph-i}}$ e $\sigma_{\text{ph-d}}$ determinadas para o benzeno deuterado na faixa de 280 a 301 eV .....	108

## CAPÍTULO VI

Figura 6.1 - Comparação entre os espectros de massa da molécula benzeno e benzeno deuterado com fótons de 21,21 eV .....	112
--	-----

Figura 6.2 - Comparação entre os espectros de massa da molécula benzeno e benzeno deuterado com fótons de 301 eV .....	113
Figura 6.3 - Comparação entre a sobrevivência média do benzeno e do benzeno deuterado frente à radiação ionizante na faixa do UV e por fótons na faixa dos raios-X moles .....	114
Figura 6.4 - Representação da estrutura química das moléculas tirosina e fenilamina .....	115

# Índice de tabelas

## CAPÍTULO II

Tabela 2.1 - Tabela de moléculas detectadas até o momento .....	16
---	----

## CAPÍTULO III

Tabela 3.1 - Bordas de absorção K e L para os elementos selecionados. Os valores das bordas de absorção K e L podem variar um pouco com o ambiente químico do átomo .....	32
Tabela 3.2 - Representação esquemática dos processos de fotoionização e fotoexcitação .....	33
Tabela 3.3 - Processos de Relaxação eletrônica .....	34

## CAPÍTULO IV

Tabela 4.1 - Características da fonte de luz Síncrotron .....	48
Tabela 4.2 – Características principais da linha TGM .....	48

## CAPÍTULO V

Tabela 5.1 - Percentual de produção iônica (Partial Íon Yield – PIY) e energia cinética média dos fragmentos ( $U_0$ ), liberada pela fotodissociação do benzeno em função da energia do fóton .....	81
Tabela 5.2 Percentual de produção iônica (Partial Íon Yield – PIY) e energia cinética média $U_0$ liberada pela fotodissociação do benzeno deuterado em função da energia do fóton .....	91
Tabela 5.3 Percentual de produção iônica dos principais fragmentos em coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield – PDCY), e a energia cinética média $U_0$ liberada por cada fragmento em coincidência dupla em função da energia do fóton .....	94

Tabela 5.4 - Percentual de produção iônica dos principais fragmentos em coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield – PDCY), e a energia cinética média $U_0$ liberada por cada fragmento em coincidência dupla em função da energia do fóton .....	97
Tabela 5.5a - Principais canais de fotodissociação do benzeno a partir da ionização simples por fótons de energia UV .....	101
Tabela 5.5b - Principais canais de fotodissociação do benzeno a partir da ionização simples por fótons de energia entre 282 eV e 301 eV .....	101
Tabela 5.6 - Principais canais de fotodissociação do benzeno a partir da ionização dupla por fótons de energia entre 282 eV e 301 eV .....	102
Tabela 5.7 - Principais canais de fotodissociação do benzeno a partir da ionização tripla por fótons de energia entre 282 eV e 301 eV .....	103
Tabela 5.8a - Principais canais de fotodissociação do benzeno a partir da ionização simples por fótons de energia UV .....	104
Tabela 5.8b - Principais canais de fotodissociação do benzeno a partir da ionização simples por fótons de energia entre 282 eV e 301 eV .....	105
Tabela 5.9 - Principais canais de fotodissociação do benzeno a partir da ionização dupla por fótons de energia entre 282 eV e 301 eV .....	105
Tabela 5.10 - Principais canais de fotodissociação do benzeno a partir da ionização tripla por fótons de energia entre 282 eV e 301 eV .....	106
Tabela 5.11 - Valores determinados para a as seções de choque da molécula benzeno na faixa de 280 a 301 eV .....	109
Tabela 5.12 - Valores determinados para a as seções de choque da molécula benzeno deuterado na faixa de 280 a 301 eV .....	109
Tabela 5.13 - Tabela 5.14 - Valores da taxa de fotodissociação e tempo de meia vida para a molécula benzeno e benzeno deuterado na faixa dos raios-X moles .....	110



# Introdução

---

Cerca de 146 diferentes moléculas foram detectadas no meio interestelar (MI) até o momento, variando em complexidade desde o hidrogênio molecular  $H_2$  até cadeias de carbono conhecidas como ciano-polienos. A maior parte do material molecular em nossa galáxia é encontrada em nuvens moleculares gigantes. Além desses ambientes, a maior concentração e diversidade de moléculas são encontradas também em regiões de formação estelar.

Moléculas interestelares são formadas através de complexas reações químicas, no interior de nuvens interestelares ou circumstelares. A presença de grãos de poeira é crucial para a síntese dessas moléculas. A superfície de gelo dos grãos tanto protege as moléculas dos intensos campos de radiação que causam a destruição das ligações químicas, quanto fornece uma superfície nas quais átomos, radicais e moléculas possam interagir.

Somando-se às moléculas mencionadas anteriormente, há a evidência da existência de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (*polycyclic aromatic hydrocarbons* - PAHs). A descoberta de uma série de bandas de emissão no espectro infravermelho, provenientes de diferentes fontes interestelares com poeira associada a gás, caracterizadas por um intenso campo de radiação ultravioleta e raios-X, tais como: galáxias ativas, nebulosas planetárias, nebulosas de reflexão, regiões HII, etc. deram início a um dos mais importantes problemas da astrofísica moderna (Gillet et al. 1973).

Até 1984 não havia hipóteses convincentes para explicar solidamente quais seriam os responsáveis por esse conjunto de emissões conhecido como Bandas no Infravermelho Não Identificadas (UIR). Léger e Puget (1984) e Allamandola et al. (1985) foram os primeiros a perceber a boa semelhança entre os modos vibracionais infravermelhos dos PAHs e as bandas não identificadas e, então, concluíram que essas moléculas livres poderiam ser as portadoras destas bandas. Com essa teoria, esses autores deduziram uma grande abundância dos policíclicos no MI.

Trabalhos 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 (*Asymptotic Giant Branch* - AGB) e que durante a transição da fase AGB à fase nebulosa planetária (NP) cria-se um ambiente químico que culmina na formação dos portadores das bandas UIR. 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 à formação de novas moléculas (Woods *et al.* 2003).

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 sobre as conseqüências da interação de raios-X com essas moléculas, de modo a permitir a correta compreensão dos processos. Os PAHs estão entre o grupo de moléculas orgânicas mais estáveis, sendo a menor delas o naftaleno, molécula que contém dois anéis benzênicos. No entanto, estudos teóricos propõem que somente moléculas aromáticas com mais de cinquenta átomos de carbono seriam capazes de resistir ao campo de radiação ultravioleta no meio interestelar.

O benzeno é uma molécula chave nos mecanismos de formação dos PAHs. A detecção do benzeno pela primeira vez fora do Sistema Solar foi obtida pelo Infrared Space Observatory (ISO) no envelope circunstelar em torno da nebulosa CRL 618 (Cernicharo et al. 2001). A banda de absorção observada foi restrita à região com altas densidades do envelope circunstelar, onde a radiação UV é atenuada. Embora ainda não detectado, o benzeno e os PAHs também podem estar presentes em nuvens moleculares densas onde estariam condensados nos mantos de gelo dos grãos interestelares.

Peeters e colaboradores obtiveram recentemente (2004) evidências da existência de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos deuterados (*polycyclic aromatic hydrocarbons deuterated* - PADs) na região de ionização de Orion em 4,4  $\mu\text{m}$  and 4,65

$\mu\text{m}$ . Essas moléculas em ambientes astrofísicos, como as nuvens de gás densas, teriam grandes oportunidades de se tornarem enriquecidas com deutério. Na região de fotoionização da Nebulosa de Orion são esperadas altas taxas de D/H na fase gasosa dos PAHs, uma vez que nesse ambiente o material denso é exposto a intensos campos de radiação e os PAHs enriquecidos com deutério, que estão congelados nos grãos de poeira, são liberados.

Estudos realizados em laboratório têm fornecido importantes resultados, fornecendo subsídios para a compreensão dos complexos processos de formação e destruição molecular que ocorrem no MI. O objetivo da presente dissertação é estudar experimentalmente os processos de fotoionização e fotodissociação do benzeno e benzeno deuterado, realizando estudos do efeito da radiação ionizante sobre essas moléculas que podem estar presentes em diferentes ambientes interestelares. Para isso, foi realizado um estudo experimental envolvendo a fragmentação induzida por fótons das moléculas citadas, utilizando a espectrometria de massa por tempo de voo (TOF-MS), na faixa do UV e raios-X.

Nesse contexto, o presente trabalho apresenta a seguinte estrutura: no capítulo 1 veremos as principais características das nuvens densas de formação estelar e estrelas evoluídas. No capítulo 2, segue desenvolvida a hipótese dos PAHs e PADs no contexto do meio Interestelar. No capítulo 3 estão descritos os principais processos de relaxação eletrônica. No capítulo 4 seguem descritos os procedimentos experimentais utilizados e os procedimentos para aquisição, tratamento e análise dos dados experimentais. No capítulo 5, apresentamos os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados e algumas implicações astrofísicas, como a obtenção das seções de choque absolutas de fotoionização e fotodissociação e estimativas da taxa de dissociação e tempo de meia vida das moléculas mencionadas em alguns ambientes astrofísicos relevantes. Finalmente, no capítulo 6, são apresentadas considerações finais e perspectivas futuras para o presente trabalho.

# Capítulo 1

## **Nascimento, vida e morte das estrelas**

---

Comparadas à vida humana, as estrelas nos parecem permanentes, porém no período de milhões a bilhões de anos, as estrelas evoluem, envelhecem e eventualmente morrem. As estrelas mais massivas terminam suas vidas de forma violenta e espetacular, diferentemente das menos massivas. Exemplos das primeiras são as explosões em supernova e das últimas são a formação de nebulosas planetárias. Em ambos os eventos são deixados para trás remanescentes estelares que enriquecem o Meio Interestelar (MI). No MI o material enriquecido e condensado em grandes nuvens dará origem a futuras estrelas.

Acredita-se que nessas nuvens densas interestelares existam moléculas congeladas sobre a superfície de grãos interestelares, formando mantos. As estrelas recém formadas nessas regiões aqueceriam esses grãos, por meio do seu campo de radiação e, conseqüentemente, as moléculas seriam liberadas por evaporação. No entanto, antes dessa evaporação, essas moléculas congeladas passariam por processos fotoquímicos que possibilitariam a formação de moléculas mais complexas. Acredita-se, também, que algumas reações que possibilitariam o aumento da complexidade molecular possam acontecer também na fase gasosa – uma vez que o material molecular

evaporado para o MI sofreria a interação de fótons de diferentes comprimentos de onda e/ou partículas carregadas, induzindo processos de excitação, ionização e dissociação.

Durante o ciclo evolutivo da estrela, acredita-se ainda que sejam originados ambientes ricos que possam dar origem à formação de novas moléculas. A evolução de objetos de transição entre a fase do Ramo Assintótico das Gigantes (*Asymptotic Giant Branch* –AGB) e a fase de Nebulosa Planetária (NP) é conhecida como propício, 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 do Ramo Assintótico das Gigantes. Simultaneamente, com a erosão dos envoltórios por ventos de alta velocidade, fótons 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 à formação de novas moléculas (Woods *et al.* 2003).

Neste capítulo será descrito o ciclo de vida estelar e, as principais características das regiões de formação estelar. Além disso, será dado destaque às regiões caracterizadas por intensos campos de radiação ionizante: as regiões dominadas por fótons UV e as regiões dominadas por raios-X.

## 1.1 Regiões de formação estelar

O MI é composto basicamente de gás, poeira e campo magnético, dividido em regiões densas e difusas, além de um meio ainda mais rarefeito permeando essas regiões. O material interestelar está concentrado em um disco fino, com volume da ordem de  $10^{66} \text{ cm}^3$  e uma espessura da ordem de  $300 \text{ pc}^1$ , onde os grãos e o gás atômico e molecular são condensados em nuvens (Maciel, 2002). Nessa 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. 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.

---

<sup>1</sup>  $1 \text{ pc} = 1 \text{ parsec} = 3.085 \times 10^{16} \text{ m}$

As estrelas são formadas em regiões do MI dentro de concentrações densas de gás e poeira interestelar, denominadas nuvens moleculares gigantes (*giant molecular clouds* – GMC). Essas nuvens contêm grandes quantidades de matéria,  $10^5$  a  $2 \times 10^6$  massas solares<sup>2</sup> e de 12 a 120 pc de extensão, e são muito frias,  $T \sim 10$ -30 K. Seu principal constituinte é o hidrogênio molecular, mas outras moléculas também estão presentes como a água, amônia ( $\text{NH}_3$ ) e metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (Menten et al. 1988). Embora essas regiões sejam mais densas do que várias outras regiões do MI, ainda assim, as regiões de formação estelar têm cerca de centenas de moléculas de hidrogênio por centímetro cúbico, ou seja,  $10^{17}$  vezes menos densas do que a atmosfera terrestre.

A formação estelar tem início quando os fragmentos mais densos das nuvens moleculares colapsam sob a ação de sua própria gravidade. O colapso gravitacional das nuvens moleculares ocorre devido à atração gravitacional entre as partículas e não resulta necessariamente em uma única estrela massiva. Ao contrário, a nuvem tende a se fragmentar em regiões mais densas e menores. O gás e as partículas de poeira se movem em direção ao centro da região em colapso. Como a energia total do sistema é conservada, a perda de energia gravitacional é equilibrada pelo aumento da energia cinética das partículas. Com o crescimento das colisões entre as partículas ocorre o aumento da temperatura do gás. Neste estágio, um colapso adicional só é possível se a nuvem puder irradiar a energia térmica de forma que a pressão de radiação direcionada para fora permaneça menor que a pressão gravitacional direcionada para dentro.

À medida em que se torna mais denso, o fragmento da nuvem se torna opaco, impedindo que a energia térmica se esvaia da nuvem, causando rápido aumento da pressão e da temperatura – a nuvem em colapso torna-se uma protoestrela estável. A protoestrela tem inicialmente cerca de 1% de sua massa final e o material continua a contrair-se. Após alguns milhões de anos, reações de fusão termonuclear têm início em seu centro. Um forte vento de radiação e partículas é produzido, diminuindo a queda do gás interestelar em direção ao centro. A protoestrela é considerada uma estrela jovem e a partir daí o seu ciclo de vida não mais depende do material interestelar.

---

<sup>2</sup> 1 massa solar =  $1.98 \times 10^{30}$  kg

## 1.2 A síntese dos compostos orgânicos e inorgânicos em estrelas evoluídas

A nucleossíntese primordial produziu essencialmente os isótopos H, D,  $^3\text{H}$ ,  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$  e  $^7\text{Li}$ , e supõe-se que a formação desses isótopos tenha ocorrido nos primeiros minutos após o Big-Bang. No entanto, a nucleossíntese estelar ocorre constantemente em estrelas. Trabalhos desenvolvidos sobre a nucleossíntese estelar na década de 50 do século passado nos levaram ao conhecimento de que a maioria dos elementos químicos são sintetizados em estrelas. O He é obtido a partir da queima de H no núcleo da estrela na seqüência principal e na casca acima do núcleo na fase evolutiva das gigantes vermelhas.

O elemento C é criado a partir da queima de He, pelo processo triplo  $\alpha$ , inicialmente através da queima no núcleo e, posteriormente, na queima da camada de carbono e oxigênio acima do núcleo. Para estrelas massivas (maiores do que 10 massas solares) a queima nuclear continua com a produção de oxigênio, neônio, magnésio, silício até a síntese do ferro, o elemento mais pesado a ser obtido através da queima nuclear estável. Na figura 1.1 podemos observar a estrutura de uma estrela altamente evoluída de cerca de 20 massas solares e seu caroço de ferro. Uma vez que a estrela tenha atingido esta estrutura, encerra-se a queima nuclear estável (hidrostática). Os demais elementos pesados, como o urânio, são produzidos pela captura de nêutrons seguida de decaimento  $\beta$ .

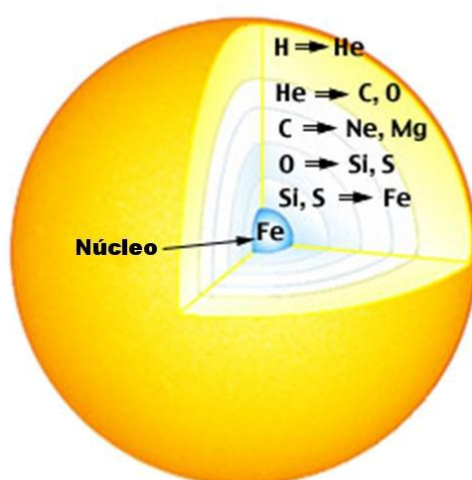


Figura 1.1 - Estrutura de uma estrela altamente evoluída de cerca de 20 massas solares.

Após a formação dos elementos do grupo do Fe, essas estrelas sofrem um colapso do núcleo, produzindo uma onda de choque que leva à nucleossíntese explosiva. Esses 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 essas 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 dessas estrelas refere-se à fração ejetada dos diferentes elementos em função da massa da estrela.

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 Assintótico das Gigantes.

Para a maioria das estrelas (~ 95% correspondem a massas inferiores a cerca de oito massas solares) a queima nuclear direta não continua após o hélio, e dessa forma o carbono, não é sintetizado. A maior parte da nucleossíntese ocorre através da captura de nêutrons, denominado processos, que ocorre durante a fase AGB. Os processos mais importantes que ocorrem nessas estrelas são os eventos de dragagem, em que zonas convectivas penetram nas camadas inferiores das estrelas e trazem algumas espécies até as camadas mais externas, modificando portanto a composição química das atmosferas que futuramente serão ejetadas como nebulosas planetárias. Apesar do enriquecimento do MI por ejeção de matéria nos últimos estágios da evolução estelar, a reciclagem de matéria entre o meio e as estrelas não é total.

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. As moléculas são os maiores constituintes de atmosferas planetárias e o Sistema Solar contém muitos corpos sólidos, como asteróides e planetas. A descoberta de um grande número de moléculas na fase gasosa, assim como partículas sólidas de várias composições químicas nos envoltórios circunstelares de estrelas AGB tem nos levado ao entendimento de que uma síntese molecular extensa ocorre durante essa



pequena fase da evolução estelar. Esses envoltórios estão expandindo-se e possuem escalas de tempo dinâmicas de alguns milhares de anos, nos fornecendo a primeira indicação definitiva de que a produção de moléculas e sólidos de grande complexidade podem ocorrer rapidamente no ambiente circunstelar.

Embora seja comumente assumido que grãos estelares são destruídos durante a sua jornada através do MI pela intensa radiação e por choques, descobertas recentes da riqueza química desses grãos têm levantando a possibilidade de que a síntese molecular circunstelar pode ter implicações significativas para o enriquecimento químico da galáxia, ou mesmo da fase pré-Sistema Solar.

### **1.2.1 Fase pós-AGB: um fascinante laboratório Astroquímico**

Os dez milhares de anos seguintes ao final da fase AGB representam um fascinante laboratório para a astroquímica. Estrelas do disco galáctico (população I) iniciam sua fase AGB com mais oxigênio do que carbono. Quanto mais carbono é produzido no núcleo da estrela e dragado para a sua superfície, maior a abundância de carbono na fotosfera estelar que irá eventualmente exceder a abundância do oxigênio. A maioria do carbono irá se combinar com o oxigênio para formar a molécula estável monóxido de carbono (CO). Os átomos de carbono excedentes ficam disponíveis para formar outras moléculas como  $C_2$ ,  $C_3$  e CN.

À medida que a estrela AGB evolui, tanto a sua luminosidade quanto seu tamanho aumentam. Uma estrela AGB típica tem luminosidade alguns milhares de vezes maior que a luminosidade solar, e um raio algumas centenas de vezes maior que o raio Solar. A combinação de grande luminosidade e grandes dimensões causa a pulsação do envoltório e, quando auxiliada pela pressão de radiação, a estrela AGB ejeta suas camadas externas na forma de ventos estelares, com altas taxas de ejeção. Nessa fase a estrela pode perder a maior fração de sua massa original através desses ventos estelares, criando um envoltório denso e espesso ao redor da estrela central.

Nas últimas décadas o uso da espectroscopia no infravermelho próximo e microondas possibilitaram a detecção de moléculas nos envoltórios circunstelares de estrelas AGB. As espécies moleculares detectadas incluem moléculas inorgânicas (CO, SiO,  $NH_3$ , AlCl), moléculas orgânicas ( $C_2H_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2CO$ ,  $CH_3CN$ ), moléculas cíclicas

( $C_3H_2$ ), e cianopolienos ( $HCN$ ,  $HC_3N$ , ... $HC_9N$ ). Também foram detectadas espécies no estado sólido, como os silicatos amorfos e  $SiC$  (carbeto de silício). Acredita-se que essas partículas sólidas sejam condensadas diretamente da fase gasosa da molécula, à medida que a temperatura esfria durante a expansão do envoltório estelar. Como as partículas sólidas possuem grande opacidade à luz visível, a condensação do envoltório circumstelar pode causar obscurecimento da luz proveniente da estrela central. Com o aumento da taxa de ejeção de material nos últimos estágios de evolução das estrelas AGB o envoltório pode conter tanta poeira que a estrela é totalmente escurecida pela extinção.

Com a grande taxa de perda de massa o envoltório da estrela irá se reduzir, expondo o caroço quente. À medida que a espessura do envoltório torna-se fina, da ordem de menos de  $10^{-5}$  massas solares, a temperatura da estrela começará a aumentar. Com o aumento da temperatura da estrela, os fótons ultravioletas darão início à fotoionização do envoltório circumstelar, dando origem a uma NP. Sabe-se que as NP's possuem matéria na forma ionizada, neutra, molecular e no estado sólido, e que esses objetos também possuem regiões que apresentam grandes diferenças de densidade, temperatura e estruturas morfológicas. Na figura 1.2 podemos observar um diagrama simplificado de uma NP e na figura 1.3 podemos observar alguns exemplos que demonstram a variedade de NP planetárias já observadas. A fase entre o final da fase AGB e a fase de início da fotoionização é denominada nebulosa proto-planetária (NPP).



Figura 1.2 - Diagrama de uma nebulosa planetária.

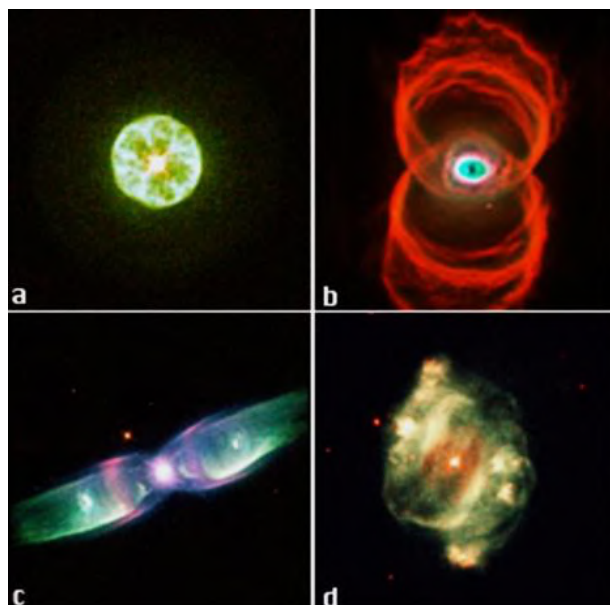


Figura 1.3 – Exemplos de nebulosas planetárias. Algumas são esféricas (a) helicoidais (b), outras possuem estruturas bipolares (c) e outras possuem formas irregulares (d).

### 1.3 Raios-X em Nebulosas Planetárias

Nebulosas Planetárias são fontes de diferentes emissões em raios-X, por exemplo, a emissão fotosférica, proveniente da estrela quente central - esse tipo de emissão é esperada para fótons com energia muito menor que 0.5 keV. Também é possível a emissão proveniente do gás aquecido no interior da NP, gerado durante a interação do vento estelar rápido,  $300\text{--}4000\text{ km s}^{-1}$ , com o vento lento da remanescente AGB. A ação prolongada dos jatos colimados sobre o remanescente AGB pode formar extensas cavidades, que podem ser preenchidas por gás quente e também emitir em raios-X (Guerrero, Chu & Gruendl 2005).

Emissões em raios-X provenientes de Nebulosas Planetárias foram detectadas em meados da década de 80 pelos satélites Einstein e EXOSAT, emissões interpretadas como raios-X moles provenientes da estrela quente central (Guerrero, Chu & Gruendl 2000). Em 1990, o satélite ROSAT fez observações úteis de mais de 60 Nebulosas Planetárias, dentre as quais três dessas nebulosas A30, BD+30°3639 e NGC 6543 mostraram emissões em raios-X difusos, enquanto outras duas (NGC7009 e NGC7293)

mostraram emissões na faixa dos raios-X duros (Guerrero et al. 2000). Na figura 1.4 (Guerrero et al. 2004), podemos observar exemplos de nebulosas e seus espectros na faixa de energia dos raios-X.

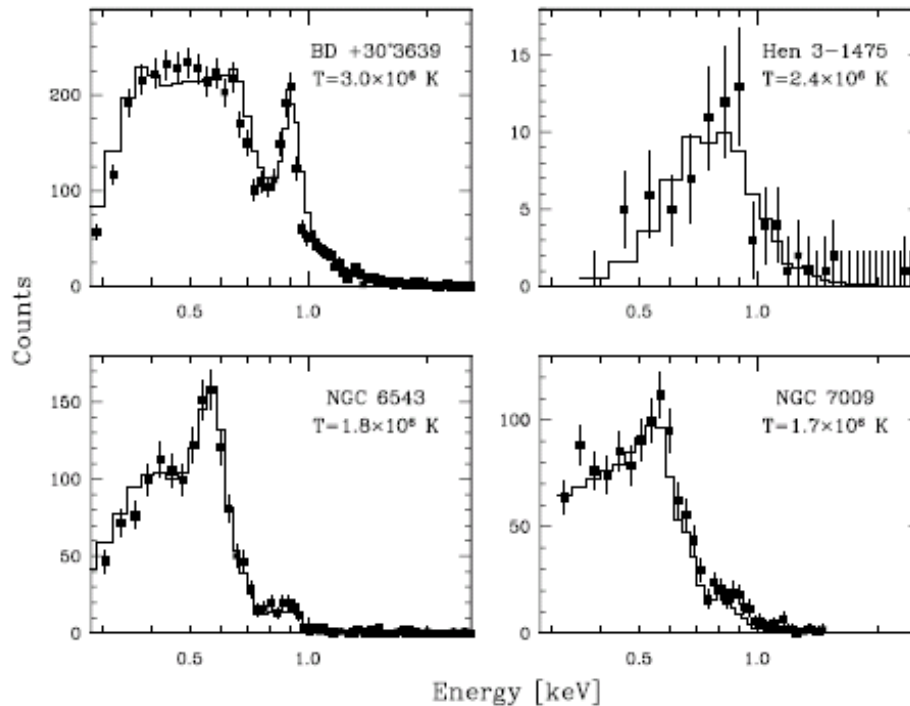


Figura 1.4 - Espectro de emissão em raios-X das nebulosas planetárias BD+ 303639, Hen 3-1475, NGC 6543, NGC 7009.

#### 1.4 Regiões dominadas por fótons UV e Raios-X (PDRs e XDRs)

As regiões dominadas por fótons (photon-dominated regions - PDRs) ou regiões de fotodissociação incluem todas as regiões interestelares onde o gás é predominantemente neutro, porém a radiação ultravioleta distante (*Far ultraviolet* – FUV) realiza um importante papel na química e no aquecimento do ambiente. A figura 1.5 (Tielens 1993) ilustra esquematicamente a estrutura de uma PDR. O fluxo UV proveniente do campo de radiação interestelar ou de uma estrela quente ioniza a matéria produzindo a região HII (Hollenbach & Tielens 1997). Na figura podemos observar uma fina região de interface HII/HI que absorve os fótons.

Todo o gás atômico e a maioria do gás molecular da galáxia está em PDRs. Não somente as PDRs incluem a maior parte da massa do Meio Interestelar, mas PDRs dão origem a maior parte da radiação infravermelha (*infrared* – IR) emitida (as outras fontes significantes são regiões HII e poeira aquecida). A maior parte da energia absorvida é usada para excitar as moléculas e aquecer os grãos. Parte da energia absorvida é convertida em fotoelétrons (1eV) que são ejetados de moléculas orgânicas, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e grãos, e aquecem o gás (aquecimento fotoelétrico). Modelos de PDR sugerem que em NP evoluídas, átomos e moléculas podem sobreviver em densos aglomerados ( $n \sim 10^5 \text{cm}^{-3}$ ) sob intenso campo de radiação FUV (Tielens 1993).

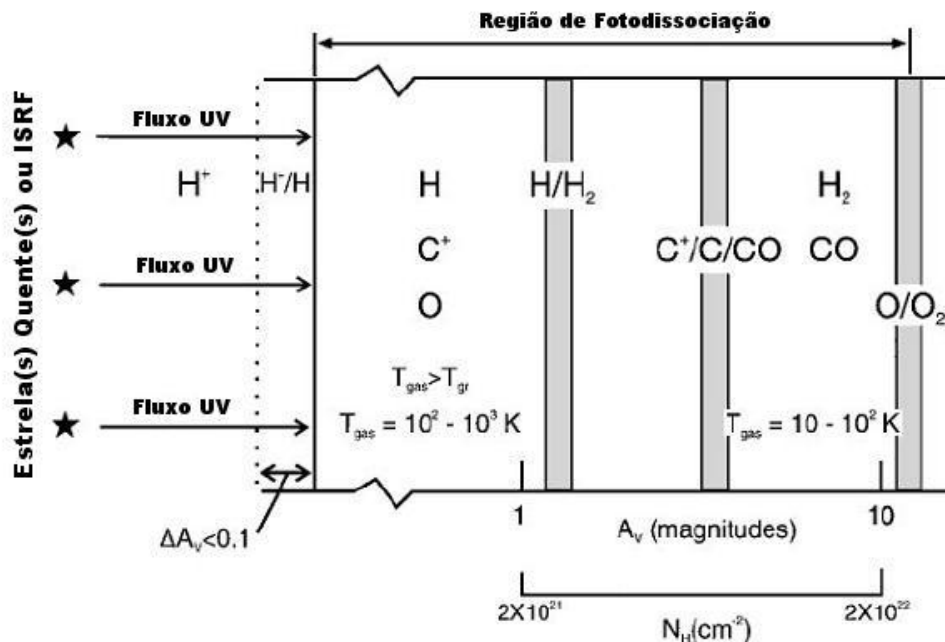


Figura 1.5 - Diagrama esquemático da região de fotodissociação. A PDR é iluminada pela esquerda desde a região predominantemente atômica (Holleback & Tielens 1997).

As regiões dominadas por raios-X (*X ray dominated regions* – XDRs) podem ser definidas como gás predominantemente neutro no qual os raios-X dominam a química e/ou o aquecimento. Raios-X podem dominar o aquecimento do gás através da fotoionização de átomos e moléculas e posterior depósito de uma fração significativa da energia dos elétrons primários e secundários neste aquecimento. Os raios-X também

podem dominar a química do ambiente através da dissociação colisional e ionização das espécies através dos elétrons secundários e também pela fotodissociação e fotoionização por fótons FUV, produzidos via excitação de H e H<sub>2</sub> em colisões com elétrons secundários, e fotodissociação e fotoionização por fótons UV, provenientes da estrela central. O gás molecular pode ser exposto aos raios-X em uma grande variedade de objetos astrofísicos, como remanescentes de supernovas, nuvens moleculares ao redor de fontes de raios-X, estrelas binárias, nebulosas planetárias, como a NGC7293 (Leahy et al. 2000) e regiões de formação estelar como Orion.

## Capítulo 2

### Moléculas Interestelares: PAHs e PADs

---

Até o momento são conhecidas 146 moléculas detectadas em diferentes ambientes astrofísicos, tais como regiões HII, nuvens interestelares, remanescentes de supernova, cometas, atmosferas planetárias, nebulosas planetárias e galáxias ativas. Na tabela 2.1 constam as espécies moleculares, contendo de 2 a 13 átomos, detectadas até agora. No meio interestelar, as moléculas estão concentradas principalmente nas nuvens densas ou nuvens moleculares. Podemos observar na tabela 2.1 que as moléculas listadas apresentam uma grande variedade, compreendendo hidretos, óxidos simples, sulfetos, derivados de acetileno, aldeídos, álcoois, éteres, moléculas cíclicas e radicais.

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos com o intuito de compreender os mecanismos de formação das moléculas (Largo et al. 2004; Mendoza et al. 2004; Woon et al. 2002). Esses trabalhos envolvem estudos das reações na fase gasosa das moléculas e na superfície dos grãos de poeira. Diferentes modelos químicos vêm sendo desenvolvidos, considerando diferentes fontes de energia como fótons produzidos por fontes térmicas e não-térmicas, colisões, raios cósmicos, etc.

Tabela 2.1 - Tabela de moléculas detectadas até o momento

**Diatômicas**

H<sub>2</sub> HD AlF AlCl C<sub>2</sub> CH CH<sup>+</sup> CN CO CO<sup>+</sup> CP CSi HCl KCl NH NO NS NaCl OH PN PO  
SO SO<sup>+</sup> SiC SiN SiO SiS CS HS SH

**Triatômicas**

C<sub>3</sub> C<sub>2</sub>H C<sub>2</sub>O C<sub>2</sub>S CH<sub>2</sub> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> HCS<sup>+</sup> HOC<sup>+</sup> H<sub>2</sub>O H<sub>2</sub>S HNC HNO MgCN MgNC  
N<sub>2</sub>H<sup>+</sup> N<sub>2</sub>O NaCN OCS SO<sub>2</sub> c-SiC<sub>2</sub> CO<sub>2</sub> NH<sub>2</sub> H<sub>3</sub><sup>+</sup> HCN HCO H<sub>2</sub>D<sup>+</sup>

**Quatro Átomos**

c-C<sub>3</sub>H l-C<sub>3</sub>H C<sub>3</sub>N C<sub>3</sub>O C<sub>3</sub>S C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>D<sup>+</sup> HCCN HCNH<sup>+</sup> HNCO HNCS HOCO<sup>+</sup> H<sub>2</sub>CO H<sub>2</sub>CN  
H<sub>2</sub>CS H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> NH<sub>3</sub>

**Cinco Átomos**

C<sub>5</sub> C<sub>4</sub>H C<sub>4</sub>Si l-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> c-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>CN CH<sub>4</sub> HC<sub>3</sub>N HC<sub>2</sub>NC HCOOH H<sub>2</sub>CHN H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O H<sub>2</sub>CN  
HNC<sub>3</sub> SiH<sub>4</sub> H<sub>2</sub>COH<sup>+</sup>

**Seis Átomos**

C<sub>5</sub>H C<sub>5</sub>O C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> CH<sub>3</sub>CN CH<sub>3</sub>NC CH<sub>3</sub>OH CH<sub>3</sub>SH HC<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> HC<sub>2</sub>CHO NH<sub>2</sub>CHO l-H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>

**Sete Átomos**

C<sub>6</sub>H CH<sub>2</sub>CHCN CH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H HC<sub>5</sub>N HCOCH<sub>3</sub> NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O

**Oito Átomos**

CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>N HCOOCH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>COOH C<sub>7</sub>H H<sub>2</sub>C<sub>6</sub>

**Nove Átomos**

CH<sub>3</sub>C<sub>4</sub>H CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH HC<sub>7</sub>N C<sub>8</sub>H

**Dez Átomos**

CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH

**Onze Átomos**

HC<sub>9</sub>N

**Doze Átomos**

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

**Treze Átomos**

HC<sub>11</sub>N

Cerca de 55% das espécies detectadas são moléculas orgânicas. Os compostos orgânicos são formados a partir dos sub-produtos da evolução estelar. Os átomos de carbono formam-se nas estrelas e posteriormente são ejetados no final da vida da estrela. O material ejetado contendo carbono se dispersa no MI. Eventualmente, a maior parte desse material ejetado fica concentrado em nuvens moleculares densas, onde novas estrelas se formarão. Nessas nuvens densas, essas moléculas são modificadas e novos compostos orgânicos são formados, alguns deles sendo de interesse pré-biótico.



Acredita-se que os PAHs estejam condensados em grãos de poeira, em sua maioria como moléculas neutras congeladas em mantos de gelo ricos em água. Nessas condições, os PAHs iriam interagir uns com os outros e com outras moléculas. Devido a essas interações, os PAHs podem modificar suas propriedades espectrais no infravermelho (posição das bandas, largura e perfil da banda e intensidade). PAHs interestelares são mais facilmente observados em condições onde tanto PAHs neutros quanto ionizados são excitados por campos de radiação e, posteriormente, resfriados através da emissão de fótons infravermelhos, dando origem a um espectro bastante característico.

Nas seções a seguir será desenvolvida com mais detalhes a inserção dos PAHs e PADs no universo astrofísico, assim como os possíveis mecanismos de sua formação nesses ambientes. Também serão mencionadas evidências da existência desses grupos moleculares no Meio Interestelar.

## **2.1 Bandas Infravermelhas Não Identificadas e a Hipótese dos PAHs**

Há três décadas originou-se na astrofísica moderna um enigma, que surgiu com a descoberta de uma série de bandas no espectro infravermelho proveniente de vários objetos astronômicos caracterizados por um intenso campo de radiação. Duas dessas bandas foram detectadas no início da década de 70, no século passado, no intervalo de 8-13  $\mu\text{m}$  do espectro da Nebulosa Planetária NGC 7027 (Gillet et al. 1973). Nesse trabalho foi reconhecido que a faixa próxima a  $885\text{ cm}^{-1}$  (11.3  $\mu\text{m}$ ) 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.

Nos anos seguintes outras cinco bandas em 3,3  $\mu\text{m}$ , 6,2  $\mu\text{m}$ , 7,7  $\mu\text{m}$ , 8,6  $\mu\text{m}$  e 11,3  $\mu\text{m}$  foram detectadas nos espectros de galáxias ativas, nebulosas de reflexão e regiões HII. As bandas de emissão no infravermelho também foram observadas em espectros das estrelas de grande massa Wolf-Rayet, nebulosas proto-planetárias ricas em carbono e R Corona Borealis (Cohen et al. 1989; Buss et al. 1990,1993). Na época não havia nenhum candidato convincente o suficiente para ser o responsável pela emissão dessas bandas. Por essa razão, essas bandas se tornaram famosas em astronomia com a denominação de Bandas Infravermelhas Não-Identificadas (*Unidentified Infra-Red bands* - UIR).

Em 1981, Duley & Williams, propuseram a primeira teoria de sucesso na tentativa de explicar o mistério das bandas UIR. Nesse trabalho os autores compararam as bandas 3,3  $\mu\text{m}$  e 11,3  $\mu\text{m}$ , com os modos de vibração da ligação C-H dos anéis aromáticos. Eles propuseram que grãos de carbono com uma estrutura de grafite ou uma estrutura amorfa e átomos de hidrogênio em suas extremidades, formando os denominados Carbonos Amorfo Hidrogenados (*Hydrogenated Amorphous Carbon - HAC*), poderiam ser os responsáveis por essas bandas. Sellgren (1984) propôs logo depois que a fonte das bandas UIR poderiam ser grãos muito pequenos com diâmetro da ordem de 10 angströms, aquecidos pela absorção de um único fóton.

Como já havia sido apontado por Donn (1968) esses pequenos grãos de grafite provavelmente consistiriam de uma única camada, assemelhando-se aos PAHs. Sabe-se que as moléculas PAHs são formadas nos envoltórios circunstelares de estrelas ricas em carbono, onde acredita-se que essas moléculas constituam os primeiros passos na formação das partículas de poeira. No entanto, foi com o trabalho de Léger e Puget (1984) e Allamandola et al. (1985) que a teoria dos PAHs como possíveis responsáveis pelas bandas UIR ganhou peso. Em ambos os trabalhos foi observada uma impressionante semelhança dos modos vibracionais no infravermelho dos PAHs e as cinco bandas UIR.

Na figura 2.1 podemos observar os modos vibracionais dos PAHs e os respectivos comprimentos de onda no espectro infravermelho e na figura 2.2 podemos identificar as bandas UIR em um espectro infravermelho. Já houve muita controvérsia com relação à “certeza” das bandas UIR serem produzidas pelas moléculas PAHs. Donn et al. (1989) apontaram deficiências na teoria dos PAHs como portadores das bandas UIR, sugerindo mais trabalhos experimentais antes de se chegar a conclusões definitivas. Além disso, outras teorias foram propostas como os trabalhos de Sakata et al. (1984) e Borghesi et al. (1987). Nesses trabalhos também foram encontrados bons resultados advindos da comparação entre os espectros observacionais das bandas UIR com os espectros de emissão infravermelho de outras moléculas, como o metano (Sakata et al. 1984) e grãos de carbono amorfo (Borghesi et al. 1987). De acordo com Duley e Williams (1988) as bandas poderiam ser originárias de grupos moleculares aromáticos individuais, fracamente ligados aos grãos de carbono amorfo. Em 1989 (Papoular et al.) o carvão também foi proposto como possível responsável pelas bandas UIR.

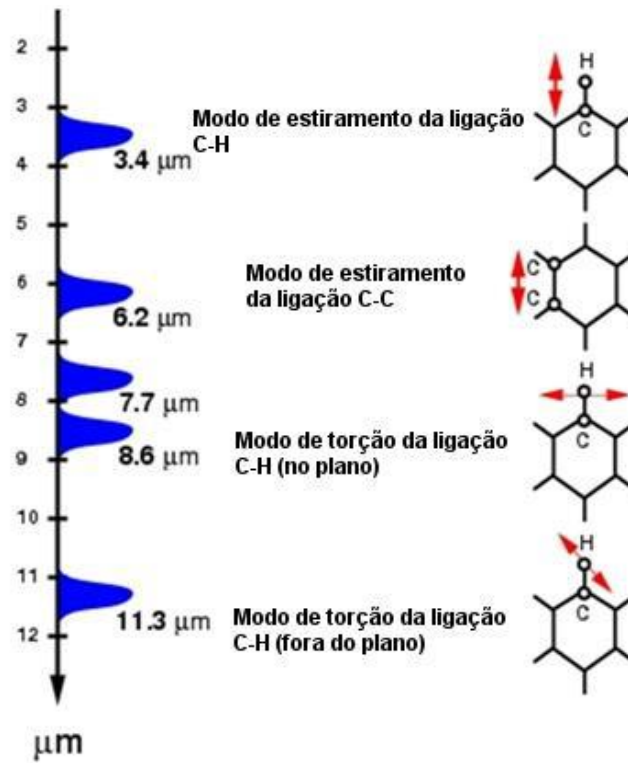


Figura 2.1 - Modos vibracionais dos PAHs (Gail & Sedlmayer 1987).

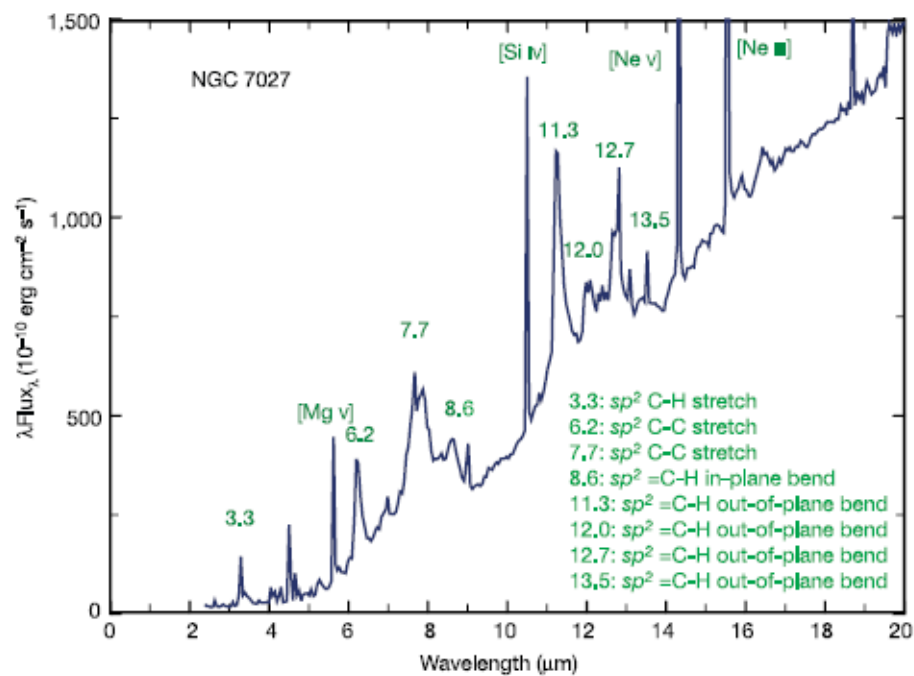


Figura 2.2 - Bandas UIR (Kwok 2004).

A despeito da grande variedade de candidatos, cabe ressaltar que todos esses materiais contêm anéis aromáticos, que aparentemente são os prováveis responsáveis pela grande semelhança dos espectros no infravermelho com os espectros observacionais. As diferenças entre os espectros desses materiais podem ser provenientes das diferentes preparações em laboratório e não contradizem a atribuição das bandas UIR aos modos vibracionais dos anéis aromáticos.

### 2.1.1 Propriedades dos PAHs interestelares

Desde o trabalho de Léger e Puget (1984) propondo os PAHs como os responsáveis pelas bandas UIR, o estudo das propriedades dos PAHs no Meio Interestelar tem se desenvolvido. Assumindo que os PAHs sejam os únicos responsáveis pelas bandas UIR, Léger e Puget (1984) e Allamandola et al. (1985) calcularam a abundância dos PAHs. Esses autores deduziram que a fração de carbono em pequenos PAHs (cerca de 25 átomos de carbono) poderia variar entre 3 e 15% nas regiões que apresentam as bandas UIR.

A fração de carbono ligada aos PAHs corresponde a uma abundância de PAHs por núcleos de hidrogênio de cerca de  $10^{-7}$  nas regiões onde as bandas UIR são observadas. Uma vez que a banda de emissão em  $3.3\mu\text{m}$  também foi detectada no meio interestelar difuso (Giard et al. 1988), tem sido proposto que os PAHs seriam um componente onipresente no Meio Interestelar. O valor de  $10^{-7}$  tornou-se um valor padrão para a abundância dos PAHs relativo ao hidrogênio no MI. Em concordância com esse valor Léger et al. (1989b) observou que os PAHs poderiam dessa forma ser as moléculas mais abundantes do Meio Interestelar, depois do hidrogênio molecular  $\text{H}_2$  e da molécula CO.

Devido à grande abundância dos PAHs, estes têm sido introduzidos em modelos de poeira interestelar de forma a considerar a extinção e/ou a emissão do MI (Puget e Léger 1989; Désert et al. 1990; Tielens 1990; Schutte et al. 1993). Puget e Léger (1989) e Désert et al. (1990) consideraram um modelo teórico para a poeira com três componentes: grãos grandes, grãos de poeira muito pequenos e moléculas PAHs. Esses modelos reproduzem tanto a emissão quanto a extinção do MI.

De acordo com Tielens et al. (1987) e Jochims et al. (1984) os PAHs interestelares mais prováveis deveriam conter mais do que 25 átomos de carbono e deveriam ser estáveis com relação à fotoejeção de átomos de hidrogênio. Independentemente da distribuição e do tamanho dos PAHs, a existência dos PAHs com grande abundância tem grande influência na química do gás interestelar, o que tem sido discutido por vários autores (Lepp & Dalgarno 1988; Millar 1992).

Millar (1992) estimou que PAHs cátions e PAHs cátions duplamente carregados poderiam também ser abundantes em nuvens interestelares. A presença de PAHs duplamente ionizados havia sido sugerido previamente por Leach (1986). No entanto, PAH cátions poderiam ser destruídos por fotodestruição (Leach et al. 1989) ou por recombinação de elétrons (Millar 1992).

Devido à intensa radiação ultravioleta e recentes detecções de altas energias nas regiões que apresentam as bandas UIR, uma grande fração de PAHs poderia estar ionizada e parcialmente desidrogenada. De fato, muitos trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de determinar os estados de ionização dos PAHs. Espectroscopicamente, os estados de hidrogenação dos PAHs podem ser caracterizados pelas bandas na região de 11-15  $\mu\text{m}$ , pois a posição das bandas nessa região espectral desloca-se para comprimentos de onda maiores quando o número de átomos de hidrogênio adjacentes aumenta em um anel aromático.

Com respeito aos estados de ionização dos PAHs, estimativas da fração de PAHs ionizados no MI têm sido desenvolvidas por Omont (1986) e por Verstraete et al. (1990), balanceando a ionização dos PAHs com a recombinação eletrônica. Uma grande variedade de frações de ionizações tem sido obtida nos meios onde são observadas as bandas UIR. Além disso, a ionização dos PAHs tem sido proposta como explicação para o aquecimento do MI, onde as temperaturas chegam a alguns milhares de kelvin (Verstraete et al. 1990). A maioria dos resultados obtidos sobre a ionização dos PAHs têm sido obtidos a partir de estimativas teóricas para a recombinação eletrônica dos PAHs cátions, deduzidas a partir das propriedades dos grãos de grafite.

Adicionalmente, foi observado que espectros teóricos de emissão infravermelho de pequenos PAHs (contendo número menor ou igual a 10 átomos de carbono) mostram que os modos vibracionais dos PAHs cátion têm frequências similares às aquelas correspondentes aos PAHs neutros, porém emitidas com intensidades relativas diferentes (de Frees et al. 1993).

## 2.2 PAHs deuterados (PADs) no Meio Interestelar

A taxa de deutério cósmico em relação ao hidrogênio (D/H) é de importância chave do ponto de vista cosmológico e da perspectiva de evolução estelar, uma vez que o deutério tem origem na nucleossíntese primordial ocorrida no Big-Bang e é destruído em reações termonucleares no interior das estrelas. Além disso, a partir de uma perspectiva interestelar, a distribuição galáctica de deutério e a taxa D/H entre várias espécies moleculares também fornece traços da evolução química interestelar. Observações em rádio permitiram o estudo de pequenas espécies deuteradas interestelares (Roueff et al. 2000; Turner 2001). No entanto, o número de moléculas deuteradas detectadas até o momento tem provado ser limitado.

Como já foi discutido anteriormente, a maioria dos objetos associados com poeira e gás, assim como núcleos galácticos e regiões ativas de formação estelar, apresentam em seu espectro infravermelho intensas linhas de emissão em 3,3  $\mu\text{m}$ , 6,2  $\mu\text{m}$ , 7,7  $\mu\text{m}$ , 8,6  $\mu\text{m}$ , e 11,2  $\mu\text{m}$  (Cox e Kessler 1999). A troca de um átomo de hidrogênio por um átomo de deutério produz vibrações que se situam nas regiões 4,4  $\mu\text{m}$  e 4,6  $\mu\text{m}$  do espectro infravermelho, região espectral que é livre de outras linhas de emissão dos PAHs. No entanto, as intensas bandas no infravermelho localizam-se em regiões espectrais obscurecidas pela absorção do  $\text{CO}_2$  terrestre (Allamandola 1993). Assim, para a detecção desse grupo molecular é necessária a utilização de telescópios espaciais. A espectroscopia infravermelha do Meio Interestelar oferece uma vantagem distinta neste tópico uma vez que famílias químicas deuteradas podem ser examinadas (Allamandola 1993; Teixeira et al. 1999).

### 2.2.1 Espectroscopia dos PAHs deuterados interestelares

Átomos de deutério substituídos na estrutura periférica dos PAHs possuem modos vibracionais similares aos átomos de hidrogênio. Os modos vibracionais incluem o movimento de estiramento da ligação C-D, assim como os movimentos de torção (bending) no plano da molécula e fora do plano da molécula. No entanto, devido à massa do átomo de deutério, todas essas vibrações são deslocadas para frequências menores. Para o modo vibracional de estiramento C-C, a frequência é diminuída por um fator  $\sim 1,3$  (Allamandola 1993; Hudgins, Sandford e Allamandola 1994).

As várias classes de modos vibracionais C-D em PADs não são igualmente atrativas como alvos para o caso de uma procura astronômica por estas moléculas no espaço. É razoável que a procura seja por um modo vibracional ou modos vibracionais que ofereçam a maior probabilidade de sucesso, o que significa modos vibracionais cujas intensidades sejam esperadas de serem detectáveis e cujas posições espectrais minimizem o risco de ambigüidade em sua atribuição. Ambos os critérios apontam para a vibração de estiramento C-D de átomos de deutério isolados em PAHs. Assim como o hidrogênio, os átomos de deutério associados com policíclicos interestelares estariam ligados a carbonos aromáticos ou carbonos alifáticos (Berstein, Sandford e Allamandola 1996).

A banda resultante da vibração de estiramento da ligação C-D situa-se em  $4,4 \mu\text{m} \pm 0,09 \mu\text{m}$  (Hudgins et al. 1994; Bauschlicher et al. 1997). A banda da ligação alifática C-D na periferia de uma estrutura de carbono hexagonal ( $D_n$ PAH) localiza-se em  $4,67 \mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$  (Hudgins 2004). Assim, tanto a banda da ligação de estiramento C-D aromática quanto a alifática localizam-se em uma região espectral que é livre de emissões dos PAHs, ou qualquer outra banda de emissão interestelar conhecida até então, minimizando assim a ambigüidade em sua identificação. Uma molécula PAH individual pode possuir tanto ligações C-H alifáticas quanto aromáticas (Bernstein et al. 1996). Assim, qualquer observação de bandas de emissão nessa posição no espectro interestelar é consistente com o modelo dos PAHs e fornece forte evidência da existência dos PADs.

No entanto, as perspectivas em identificar bandas de PADs interestelares em outras regiões do espectro não são tão favoráveis. Para o caso aromático, os modos de vibração da ligação C-D do tipo *bending* no plano da molécula localizam-se no espectro interestelar no intervalo de 9.5 até 12  $\mu\text{m}$ , ou seja, são fracos e distribuídos em grande intervalo. Os modos de vibração da ligação C-D do tipo *bending* fora do plano da molécula são mais intensos, mas igualmente problemáticos, uma vez que também espalham-se em um grande intervalo do espectro, de 14 a 17  $\mu\text{m}$  devido à grande heterogeneidade estrutural (Bauschlicher et al. 1997; Hudgins et al. 2004). Além disso, essa faixa de comprimento de ondas também é de domínio das vibrações referentes à ligação C-C, introduzindo assim ambigüidade devido à mistura com outras emissões no intervalo de 15-20  $\mu\text{m}$  (Moutou, Léger, e D'Hendecourt 1996; Van Kerckhoven et al. 2000).

## 2.3 Detecções e evidências da existência dos PAHs e PADs no Meio Interestelar

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos são moléculas constituídas de anéis benzênicos, possuindo uma estrutura plana e que podem ser encontrados em uma grande variedade de formas e tamanhos. Na Terra esses compostos são comuns, sendo formados durante a combustão incompleta de quase qualquer tipo de material orgânico, motivo pelo qual eles são continuamente lançados no meio ambiente. Já temos conhecimento de que a existência das moléculas PAHs estaria diretamente ligada à observação das bandas UIR, de acordo com a hipótese dos PAHs. Até o momento, apesar da variedade de objetos astronômicos que apresentam as bandas UIR, nenhuma molécula PAH foi efetivamente detectada. Na figura 2.3 podemos observar as bandas UIR nos comprimentos 6,2  $\mu\text{m}$ , 7,7  $\mu\text{m}$ , 8,8  $\mu\text{m}$ , 11,3  $\mu\text{m}$ , 12,7  $\mu\text{m}$  de diferentes objetos astronômicos.

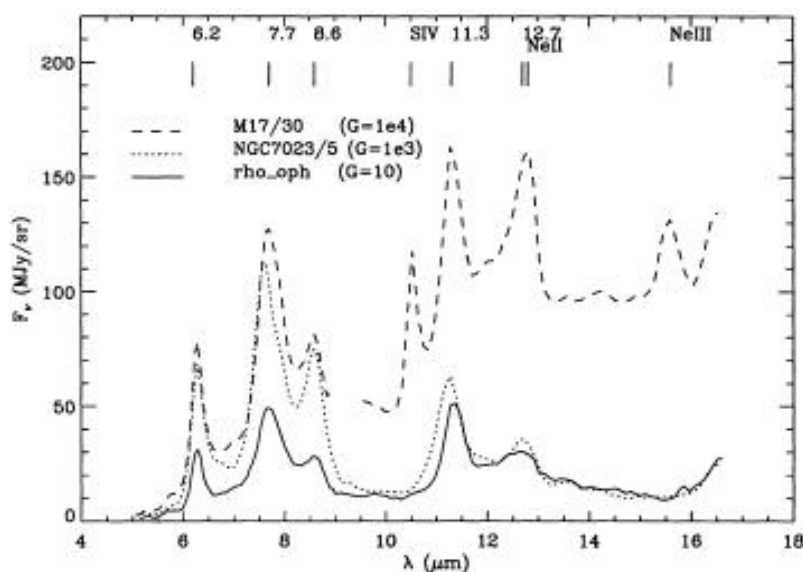


Figura 2.3 - Espectro de algumas regiões galácticas, com diferentes intensidades de campo de radiação G (Bernard et al. 1997).

Em 2004 (Peeters et al.) foi relatada a primeira evidência espectral, no infravermelho, da possível existência dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos deuterados interestelares. Duas bandas no infravermelho, em 4,4  $\mu\text{m}$  e 4,65  $\mu\text{m}$ , provenientes da região de ionização de Orion, foram detectadas. Uma emissão na banda



em 4,65  $\mu\text{m}$  também foi detectada proveniente da Nebulosa M17 (Verstraete et al. 1997). Esses comprimentos de onda são característicos dos modos de vibração da ligação C-D dos PAHs deuterados (figura 2.4). Na figura 2.5, podemos observar o espectro contínuo de Órion (traço em a) com o espectro de absorção de uma mistura de PAHs deuterados (linha sólida, traço b), a linha tracejada em (b) representa o espectro de absorção calculado de um  $\text{D}_n$ -PAH. No lado esquerdo da figura, podemos observar os modos de estiramento das ligações C-H produzindo as bandas na região de 3,3  $\mu\text{m}$ .

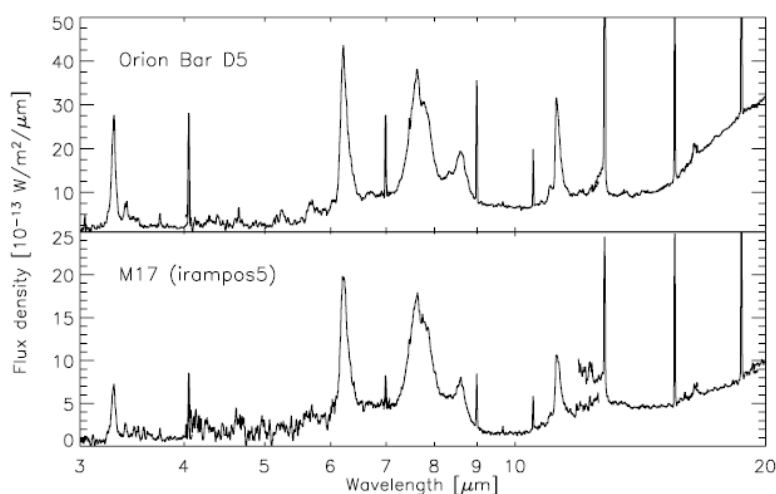


Figura 2.4 - Espectro no Infravermelho, de 3-20  $\mu\text{m}$ , da Nebulosa de Orion e de M17. Espectros obtidos pelo ISO SWS (Peeters et al. 2004).

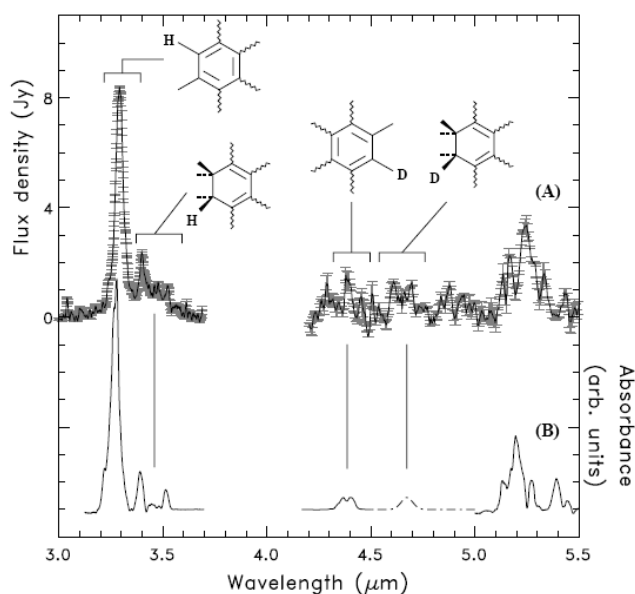


Figura 2.5 - Peeters et al. 2004. Detalhes descritos no corpo do texto.

## 2.4 Mecanismos de Formação dos PAHs

Alguns mecanismos têm sido propostos para explicar a formação dos PAHs no Meio Interestelar. Um deles seria devido as colisões entre os grãos de poeira (constituídos de grafite e/ou silicatos) que podem quebrar grafites planos, liberando assim PAHs livres. Um outro mecanismo aponta para um possível crescimento dos PAHs a partir de reações entre pequenas moléculas de hidrocarbonetos insaturados e radicais provenientes de remanescentes de estrelas ricas em carbono (Howe et al 1994). Uma vez formados os PAHs podem ser notavelmente estáveis e podem resistir à dissociação pela absorção do ultravioleta (UV), diferentemente de outras moléculas poliatômicas no meio interestelar, isso porque os PAHs são extremamente eficientes para reemitir a energia absorvida no comprimento de onda no infravermelho (Leger e D'Hendecourt, 1987).

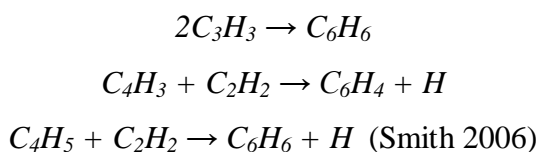
Os mecanismos de formação dessas moléculas complexas no espaço ainda são incertos, porém a maioria das teorias desenvolvidas até o momento supõe a formação de uma molécula precursora, como o benzeno, com um único anel aromático, seguida da adição de  $C_2H_2$  ou  $C_2H$  até formar outro anel adicional (Frencklach & Feielson 1989; Cherchneff, Barker & Tielens 1992).

Observações recentes realizadas pelo Observatório Espacial Infravermelho (*Infrared Space Observatory* - ISO) têm encontrado evidências da rápida síntese de moléculas orgânicas nos últimos estágios de evolução estelar. A síntese química começa com a formação do acetileno, o precursor da molécula de benzeno, em estrelas de carbono. Na fase NPP as bandas de emissão correspondentes aos modos de vibração de compostos alifáticos e aromáticos são detectadas. Quando esses objetos evoluem para a fase NP, os modos de vibração referentes às ligações C-H e C-C tornam-se intensos. Esses resultados mostram que complexos compostos carbonáceos podem ser produzidos no ambiente circunstelar após um período de apenas alguns milhares de anos. Análises isotópicas de meteoritos e poeira interplanetária têm revelado a presença de grãos pré-solares similares àqueles formados nas estrelas evoluídas. Esses resultados fornecem uma ligação direta entre a poeira estelar e o Sistema Solar, levando a possibilidade de que o Sistema Solar no início tenha sido enriquecido quimicamente por ejeções estelares (Kwok 2006).

Para compreender a formação da fuligem em estrelas ricas em carbono muitos estudos têm sido desenvolvidos, que incluem a formação e crescimento das moléculas PAHs nesses ambientes. Nas estrelas gigantes ricas em carbono todo o oxigênio é preso ao monóxido de carbono CO, e o carbono excedente em sua maior parte é encontrado no C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. É esperado então que os processos químicos que convertem acetileno em fuligem de carbono ocorram nas cascas circunstelares (Tielens 1990). As reações que levam à formação da fuligem envolvem espécies que contêm carbono e hidrogênio. A produção de fuligem a partir do acetileno tem sido estudada com particular interesse (Frenklach et al. 1986). As moléculas PAHs são identificadas em sistemas de combustão, mas se elas seriam intermediárias na formação da fuligem ainda é uma questão em aberto.

Mimura (1995) propôs a síntese dos PAHs a partir da molécula benzeno, através de ondas de choque, de forma a procurar por uma possibilidade de formação deste grupo molecular em condições cosmoquímicas. Ondas de choque, provocadas por impacto de projéteis, foram infligidas em benzeno puro e depois a amostra foi analisada por cromatografia e espectroscopia de massa. De acordo com o trabalho, as ondas de choque causaram reações entre as moléculas de benzeno, produzindo PAHs com pesos moleculares de 128 u.m.a. (naftaleno) até 306 u.m.a. (quartofenil). Os mais abundantes foram naftaleno, bifenil, fluoreno, fenantreno e criseno. Muitas das espécies detectadas em condritos carbonáceos e partículas de poeira interplanetária foram sintetizadas durante o experimento. Esse resultado sugere que a síntese por choque tenha operado durante eventos de colisão em ambientes cosmoquímicos e os PAHs induzidos por choque podem estar presentes no MI, nas atmosferas dos planetas jovianos e em meteoritos carbonáceos condritos.

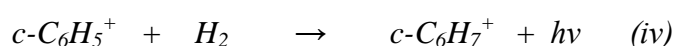
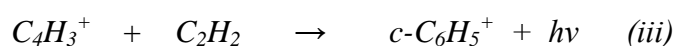
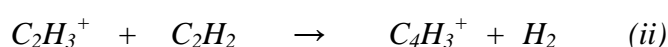
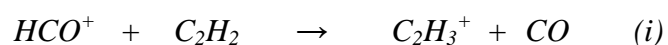
Com a detecção do benzeno nas atmosferas de Júpiter e Saturno (Bezard et al. 2001), passou-se a considerar que nesses ambientes possam ser formadas moléculas aromáticas maiores – tendo o benzeno como precursor. Smith (2006) propôs as possíveis rotas de formação da molécula de benzeno nestes ambientes:



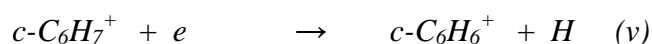
Todas essas reações são altamente dependentes da temperatura e da pressão, possuem uma série de fases intermediárias e, em vários pontos, produtos alternativos são disponíveis. Wilson (2003) investigou a possibilidade da formação do benzeno na atmosfera de Titã. Esse trabalho, que determinou perfis da abundância da molécula benzeno, obteve bons resultados ao compará-los com as medidas realizadas pelo ISO, sugere o benzeno como um importante possível caminho de formação de hidrocarbonetos de ordens maiores.

Os possíveis caminhos de formação interestelar do benzeno têm sido estudados por McEwan et al. (1999), que utilizaram medidas feitas em laboratório de reações derivadas da associação de três corpos, a fim de obter os coeficientes das taxas de associação radiativa envolvendo o hidrogênio atômico para sintetizar a molécula benzeno. Após a detecção da molécula benzeno na nebulosa planetária CRL618 (Cernicharo et al. 2001), Woods et al. (2002) propuseram rotas de formação de benzeno nesse ambiente astrofísico. Como na CRL 618 o átomo de hidrogênio não é particularmente abundante,  $1 \times 10^{-7}$  relativamente ao hidrogênio molecular, e não contribui para a formação do benzeno até a distância de  $10^{17}$  cm da estrela central, sendo que a essa distância a abundância de  $C_2H_2$  é muito baixa, assim este caminho de formação do benzeno seria ineficiente.

A proposta realizada foi de que a síntese contaria com a alta abundância relativa do íon  $HCO^+$  e  $C_2H_2$ . O íon  $HCO^+$  somente é detectado em níveis muito baixos nos envoltórios das estrelas AGB, porém é observado em NPPs em grande abundância (Deguchi et al. 1990), o que reflete o nível maior de radiação ionizante em NPPs, que pode ser devido a raios-X moles, ondas de choque e partículas de raios cósmicos (Woods et al. 2002). A ionização direta de  $H_2$ , seguida por uma transferência de prótons entre  $H_3^+$  e o CO, leva à produção de  $HCO^+$ . Uma vez que o  $HCO^+$  é formado, ele pode transferir um próton para a molécula pai  $C_2H_2$  e produzir uma síntese muito eficiente de  $C_4H_3^+$ , que é seguida pelas relações (iii) e (iv) para formar o benzeno. As reações podem ser escritas como:



que quando seguidas de reação dissociativa, levam à seguinte reação:



formando a molécula benzeno (a letra *c* denota uma espécie cíclica). A reação (iii) foi medida em laboratório por Scott et al. (1997) e produz  $c\text{-C}_6\text{H}_5^+$ . Finalmente, foi observado que reações de condensação do acetileno e seus derivados produzem uma formação eficiente da série  $\text{C}_n\text{H}_2$ .

A grande abundância de  $\text{HCO}^+$  observadas em NPP e jovens NP levaram Deguchi e co-autores (1990) a sugerirem que a ionização nesses ambientes seria mantida pela emissão de raios-X, provenientes da estrela central. Os cálculos obtidos nesse trabalho foram aplicados por Cox et al. (1992) no caso particular da CRL 618, e foi concluído que a estrela central não era quente o suficiente. Por essa razão, a fonte de ionização deve ser proveniente de outros fatores além da estrela central.

## Capítulo 3

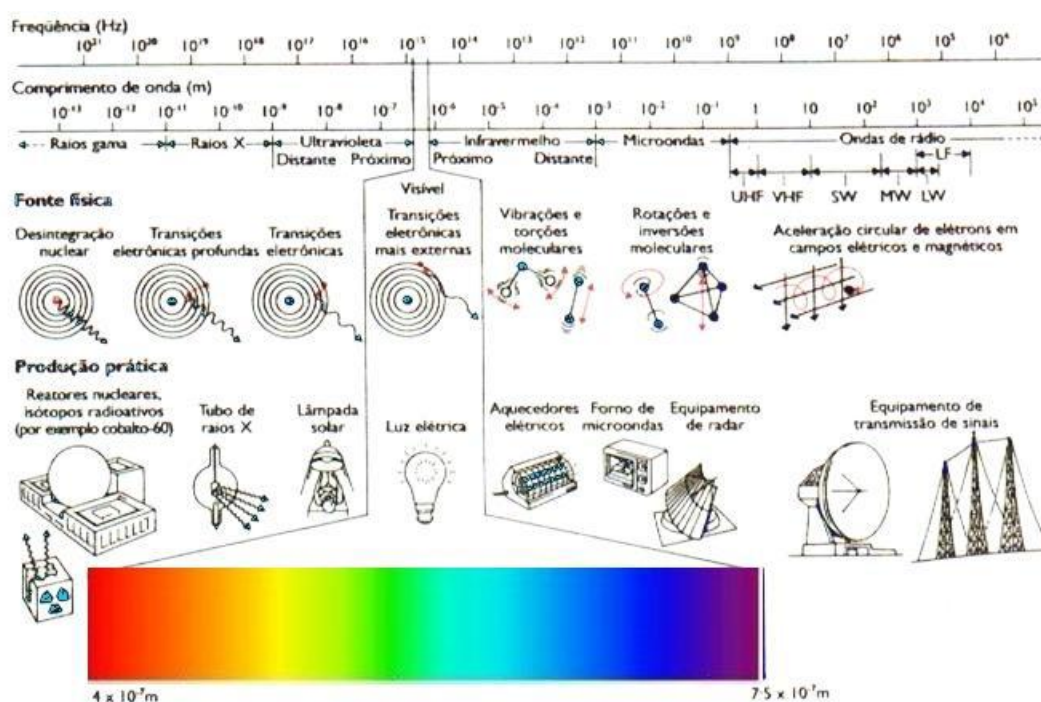
### Interação da Radiação com a Matéria

---

As regiões do espectro eletromagnético têm diferentes efeitos na sua interação com a matéria. Cada porção do espectro eletromagnético possui energia quântica apropriada para a excitação de certos tipos de processos físicos. Os níveis de energia para todos os processos físicos em átomos e moléculas são quantizados e, se não existirem níveis de energia quantizada disponíveis com diferenças de energia iguais a energia quântica da radiação incidente, então o material será transparente a essa radiação.

Na figura 3.1 podemos observar a extensão do espectro eletromagnético e alguns efeitos da interação da radiação eletromagnética, de acordo com a frequência da radiação incidente. A energia quântica dos fótons na faixa do microondas é cerca de  $10^{-5}$  eV até  $10^{-3}$  eV, que está na faixa de energia que separa os estados eletrônicos de rotação e torção molecular. A interação da radiação microondas com a matéria proporcionará, por exemplo, o rotacionar das moléculas e a produção de calor como resultado do movimento molecular. Uma vez que a energia quântica é muito inferior aos raios-X, esta faixa de energia não pode gerar ionização. A energia quântica dos fótons na faixa do infravermelho é cerca de  $1,0 \times 10^{-3}$  eV até 1,7eV, que está na faixa da energia de separação das vibrações moleculares. Fótons com energia na faixa do infravermelho são

mais intensamente absorvidos do que na faixa do microondas, mas menos intensamente absorvidos comparando com a faixa do visível. O resultado da absorção infravermelha é o aquecimento, uma vez que esta energia aumenta a atividade vibracional molecular. O mecanismo primário para a absorção dos fótons no visível é a elevação dos elétrons a níveis de energias maiores. Existem muitos estados disponíveis, assim a radiação no visível é intensamente absorvida, gerando transições eletrônicas mais externas. À medida que a frequência dos fótons aumenta, chegamos ao ultravioleta próximo e, posteriormente, ao ultravioleta distante. Nessa faixa de energia ocorrem transições eletrônicas na camada de valência e mais adiante, já na faixa dos raios-X moles, a interação dessa radiação com a matéria proporciona transições eletrônicas mais profundas - essa faixa de energia do espectro eletromagnético, assim como a faixa de radiação ultravioleta, é denominada radiação ionizante.



**Figura 3.1 - Espectro eletromagnético**

Neste capítulo serão descritos os processos de fotoabsorção, fotoexcitação e fotoionização eletrônica e os processos de relaxação eletrônica. No item a seguir será dado destaque às regiões do espectro eletromagnético que são de principal interesse neste trabalho.

### 3.1 Regiões do Espectro eletromagnético: ultravioleta distante e raios-X-moles

Uma das últimas regiões do espectro eletromagnético está compreendida entre a radiação ultravioleta e os raios-X. É uma região onde existe um grande número de ressonâncias atômicas, O desenvolvimento de estudos compreendendo as regiões espectrais do ultravioleta distante e raios-X moles permite que novos entendimentos científicos em diferentes áreas científicas, como a química, física e astronomia possam ser obtidos.

O ultravioleta extremo (*extreme ultraviolet* – EUV) compreende a região de fótons com energias de 30 eV a 250 eV, com comprimentos de onda correspondentes de 5 nm a 40 nm. A região dos raios-X moles compreende a região de cerca de 250 eV (logo abaixo da borda K do carbono) até vários keV. Estas regiões espectrais são caracterizadas pela presença das ressonâncias atômicas primárias e das bordas de absorção da maioria dos elementos com número atômico baixo e intermediário. As bordas de absorção atômica primária de alguns elementos podem ser verificadas na tabela 3.1(Williams 1999). Podemos observar nesta tabela que várias dessas bordas de absorção encontram-se na região espectral entre a EUV e raios-X moles.

Tabela 3.1 - Bordas de absorção K e L para os elementos selecionados. Os valores das bordas de absorção K e L podem variar um pouco com o ambiente químico do átomo.

Elemento	Z	K <sub>abs</sub> -borda (eV)	L <sub>abs</sub> -borda (eV)	λ <sub>K</sub> -abs (nm)	λ <sub>L</sub> -abs (nm)
Be	4	112	-	11.1	-
C	6	284	-	4.36	-
N	7	410	-	3.02	-
O	8	543	-	2.28	-
Al	13	1.560	73	0.795	17.1
Si	14	1.839	99	0.674	12.5
S	16	2.472	163	0.502	7.63
Ca	20	4.039	346	0.307	3.58
Ti	22	4.966	454	0.250	2.73
V	23	5.465	512	0.227	2.42
Cr	24	5.989	574	0.207	2.16
Fé	26	7.112	707	0.174	1.75
Ni	28	8.333	853	0.149	1.45
Cu	29	8.979	933	0.138	1.33
Se	34	12.658	1.434	0.0979	0.865
Mo	42	20.000	2.520	0.0620	0.492
Sn	50	29.200	3.929	0.0425	0.316



<b>Xe</b>	54	34.561	4.782	0.0359	0.259
<b>W</b>	74	69.525	10.207	0.0178	0.121
<b>Au</b>	79	80.725	11.919	0.0154	0.104

### 3.2 Processos de fotoabsorção, fotoexcitação e fotoionização eletrônica

Quando uma molécula ou átomo absorve um fóton de energia  $h\nu$  isso pode induzir nas camadas de valência ou na camada interna processos de excitação ou ionização. Para a ocorrência da fotoexcitação, a energia do fóton incidente deve ser igual para promover a excitação de um elétron (da camada de valência ou de camada interna) de um orbital de energia mais baixa para um orbital de maior energia, quando a molécula passará a estar em estado excitado – processo denominado como fotoexcitação ressonante. Nesse caso a energia do fóton incidente deve ser igual à diferença de energia entre dois níveis eletrônicos da molécula. Se durante o processo de fotoabsorção o fóton incidente possuir energia igual ou maior que o potencial de ionização da molécula, então, conseqüentemente, este fóton terá energia suficiente para vencer as forças que mantém a ligação eletrônica molecular, gerando assim a formação de um elétron livre (elétron ejetado) e uma molécula sem um de seus elétrons ou ionizada – processo denominado de fotoionização. Na tabela 3.2 estão listados os processos de excitação e ionização e suas respectivas representações esquemáticas.

Tabela 3.2 - Representação esquemática dos processos de fotoionização e fotoexcitação

Processos	Representação esquemática
Fotoexcitação	$h\nu + AB \rightarrow AB^*$
Fotoionização	$h\nu + AB \rightarrow AB + e^-$
Fotoionização shake-UP	$h\nu + AB \rightarrow AB^{*+} + e^-$
Fotoionização shake-OFF	$h\nu + AB \rightarrow AB^{2+} + 2e^-$

Os processos de excitação e ionização podem envolver transições tanto de elétrons dos orbitais mais externos quanto de orbitais mais internos. 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. O processo de fotoabsorção ocorre em uma escala de tempo de cerca  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  segundos, sendo que a probabilidade de ocorrência desse fenômeno não é a mesma para todas as

freqüências da radiação eletromagnética. Para a radiação ultravioleta, a probabilidade de absorção dos fótons pelos elétrons de orbitais de valência é grande e à medida que a energia aumenta, a probabilidade de absorção vai diminuindo. Para os raios-X moles, por exemplo, a probabilidade de absorção desses fótons pelos elétrons de camada interna aumenta, uma vez que o fóton tem energia suficiente para excitar/ionizar os elétrons dos orbitais de camada interna da molécula em questão.

As energias das ressonâncias (excitação entre os átomos) dependem da natureza das ligações químicas entre o átomo inicialmente excitado e seus átomos vizinhos, assim como de suas distâncias e ângulos. Quando selecionamos um fóton com uma determinada energia que coincida com uma determinada ressonância, isso permite que se excite uma específica transição eletrônica. A transição pode ser, por exemplo, a excitação de um elétron de caroço para um orbital anti-ligante de valência.

### 3.3 Processos de relaxação eletrônica

Quando um fóton possui energia para excitar um elétron da camada interna para um orbital desocupado alguns processos de relaxação podem ocorrer, uma vez que a molécula é forçada a buscar uma nova configuração de mais baixa energia. Na tabela 3.3 seguem listados os principais processos de relaxação eletrônica que podem ocorrer após os processos de excitação/ionização.

Tabela 3.3 - Processos de Relaxação eletrônica

Processos	Representação esquemática
Fluorescência	$AB^* \rightarrow AB + h\nu$
Dissociação com Fluorescência	$AB^* \rightarrow A + B + h\nu$
Dissociação	$AB^* \rightarrow A + B$
Dissociação com separação de cargas	$AB^* \rightarrow A^+ + B^-$
Autoionização	$AB^* \rightarrow AB^+ + e^-$
Dissociação iônica	$AB^+ \rightarrow A + B^+$
Ionização Auger	$AB^+ \rightarrow AB^{++} + e^-$

Nas seções a seguir serão detalhados os principais processos de relaxação: relaxação por fluorescência de Raios-X, relaxação por ionização Auger e dissociação iônica.

### 3.3.1 Relaxação por Fluorescência de Raios-X

Quando a fotoexcitação ou a fotoionização ocorrem nos elétrons de camada interna, o excesso de energia pode resultar na emissão de fótons secundários, que carregam a energia que foi transferida à molécula pela fotoexcitação/fotoionização, desexcitando a molécula. Nesse processo, a molécula excitada ao decair para o seu estado fundamental emite um fóton de energia correspondente à região de Raios-X. A probabilidade de relaxamento via fluorescência de raios-X é pequena nos átomos de número atômico baixo, sendo dominante para átomos com número atômico superior a 35 (Jenkins 1999).

A figura 3.2 mostra o processo de relaxação por fluorescência de raios-X. Após ejeção de um elétron devido à incidência de radiação, um elétron proveniente de uma camada mais externa da molécula passa a ocupar o orbital para preencher o buraco deixado pelo elétron ejetado. Essa transição gera a emissão de fótons com energia na faixa dos raios-X. A desexcitação molecular também pode ocorrer por outro processo, a ionização Auger - que será discutida adiante.

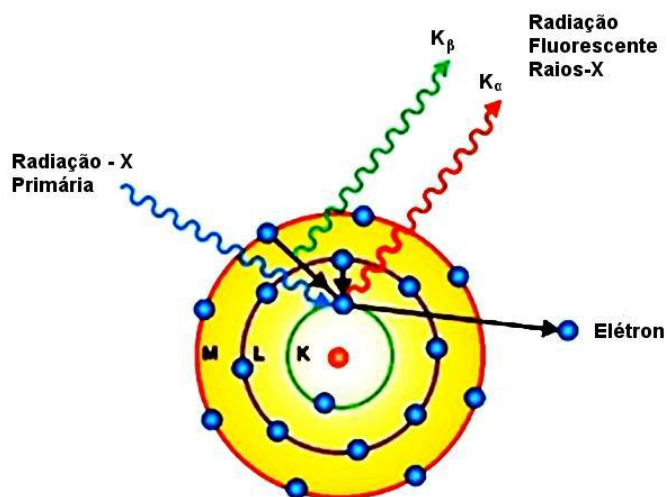
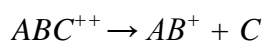
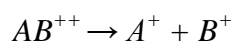


Figura 3.2- Relaxação por fluorescência de raios-X

### 3.3.2 Relaxação por Ionização Auger

Vimos no item anterior que a contribuição da relaxação por fluorescência depende do número atômico dos átomos que compõem a molécula alvo. Quando fótons altamente energéticos, na faixa de Raios-X, por exemplo, arrancam elétrons de camadas internas da molécula, são gerados vazios ou buracos que podem ser ocupados por elétrons situados em orbitais de nível superior. No caso de moléculas compostas por átomos com número atômico baixo e nas quais a vacância tenha sido gerada pela ionização da camada interna o processo de relaxação dominante é o processo Auger. Por consequência, podem ser gerados íons moleculares duplamente e triplamente carregados.

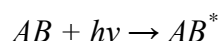
Para moléculas compostas por elementos de baixo número atômico o elétron Auger é normalmente ejetado dos orbitais de valência. Íons moleculares multiplamente carregados são de natureza instável e podem fragmentar-se gerando outros fragmentos simplesmente ionizados de acordo com o esquema a seguir:



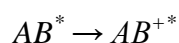
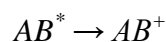
Na figura 3.3 podemos observar o processo de formação de elétrons Auger. Somente fótons com energia suficiente proporcionam a ejeção de um elétron de camada interna do sistema. O átomo ionizado pode relaxar pela ocupação do buraco no caroço com um elétron proveniente da camada de valência (*valence band* -VB), enquanto a energia gerada normalmente não será utilizada na emissão de um fóton de fluorescência (probabilidade de cerca de 1 %), e sim será absorvida por outro elétron de valência, elétron Auger (probabilidade de cerca de 99%) da camada de valência.

No caso da energia não ser suficiente para a emissão do elétron primário, o elétron pode ser excitado até a banda de condução (*conduction band level* - CB), assim um processo de relaxação similar torna-se possível. Esse processo é denominado processo espectador, que resultará na emissão de um único elétron Auger. Alternativamente, o buraco na camada interna pode ser reocupado pelo próprio elétron excitado, denominado processo participador. Nesse caso, a energia de excitação pode

ser usada para a emissão de um elétron de valência. Como o resultado final do processo participador é comparável ao processo de fotoemissão direto e como ambos os mecanismos podem ocorrer concorrentemente, a excitação pelo processo Auger participador também é denominada fotoemissão ressonante. No processo de autoionização ou Auger Ressonante os elétrons da camada interna vão para os orbitais desocupados, gerando uma molécula excitada, como representado no esquema abaixo:



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.



O processo de autoionização é similar ao processo Auger uma vez que ambos são processos secundários. 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 ou mais elétrons da camada interna para os orbitais de valência e como resultado final há a produção de fragmentos de cargas simples.

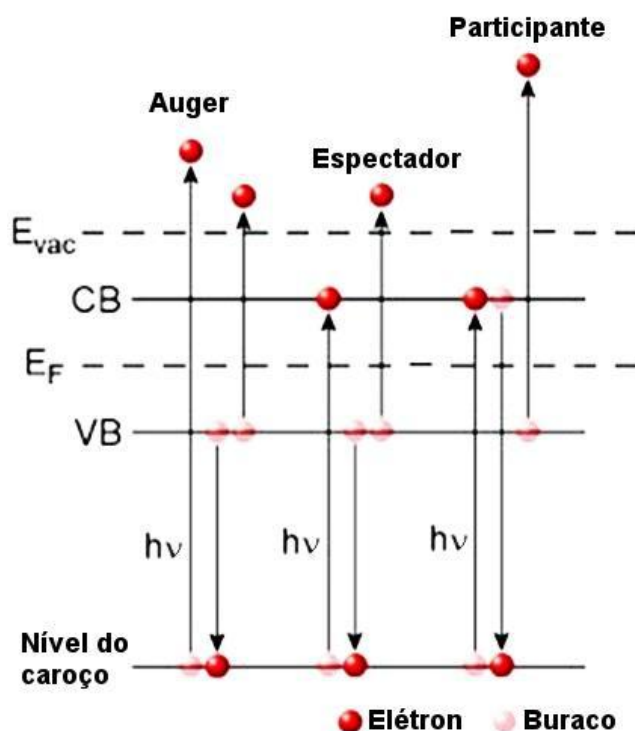


Figura 3.3 - Representação esquemática dos processos de ionização Auger.

### 3.3.3 Relaxação por Dissociação iônica

A relaxação por dissociação iônica ocorre quando o excesso de energia proveniente da excitação/ionização eletrônica é suficiente para romper as forças das ligações interatômicas da molécula, gerando conseqüentemente a fragmentação molecular. Dependendo da complexidade molecular, obviamente, diferentes canais de dissociação poderão ser gerados. Os processos de dissociação ou fragmentação apresentam uma importância dominante na relaxação eletrônica a partir dos elétrons de caroço. Em muitos casos, a autoionização Auger possibilita o aparecimento de canais de dissociação característicos onde as forças de repulsão Coulombiana são um dos principais agentes da dissociação.

# Capítulo 4

## Metodologia Experimental

---

A técnica experimental utilizada no presente trabalho foi a espectrometria de massa. A espectrometria de massa é uma técnica analítica usada para medir a razão massa/carga dos íons, sendo usada para determinar a composição de uma amostra através do espectro de massa. O instrumento utilizado para medir a razão massa/carga dos íons é o espectrômetro de massa.

A razão massa/carga é obtida através da ionização da amostra e posterior separação dos íons de diferentes massas e registro de suas abundâncias relativas através da medida da intensidade do fluxo dos íons. Um espectrômetro de massas típico contém uma fonte de íons, um analisador de massas e um sistema de detecção.

A seguir veremos a descrição mais detalhada do espectrômetro utilizado neste trabalho, assim como os procedimentos de aquisição, tratamento e análise de dados experimentais.

### 4.1 Espectrometria de massa por tempo de voo (TOF-MS)

Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro do tipo tempo de voo (*Time of flight* -TOF) para medir a razão massa/carga das espécies iônicas. A produção das espécies iônicas é obtida pela interação de um feixe de fótons em uma determinada

energia, com a amostra gasosa. A amostra é admitida numa câmara de vácuo sob a forma de um jato molecular por meio de uma agulha e colide perpendicularmente com o feixe de fótons. Nessa região, por meio da aplicação de uma diferença de potencial entre duas grades, os íons positivos e os fotoelétrons são acelerados em direções opostas, fazendo com que os íons positivos sejam extraídos em direção a uma região livre de campos. Na figura 4.1 mostramos a representação esquemática da montagem experimental.

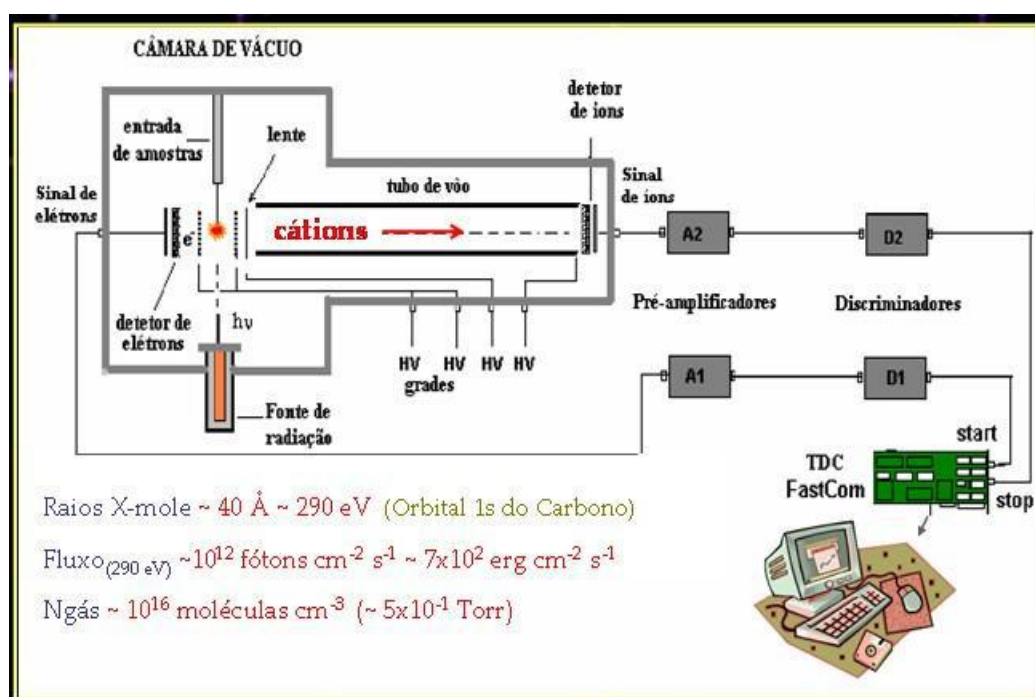


Figura 4.1. Representação esquemática do experimento usado para a obtenção de espectros de massa utilizando a técnica de tempo de voo.

Ao serem formados, os íons são acelerados e focalizados por uma lente eletrostática. No tubo de voo, os íons percorrem uma região livre de campos e, como a velocidade do íon depende da sua razão massa/carga, os íons com menores valores de  $m/q$  terão um tempo de voo menor que os íons com maior razão  $m/q$ . Após percorrerem o tubo de voo os íons são coletados por um par de detectores do tipo Microchannel plates (MCP). Os fotoelétrons que foram acelerados na direção contrária atingem o detector de elétrons (MCP) e quando este detector é atingido, um sinal de START na contagem do tempo é iniciado em uma placa conversora de pulsos (*time-to-digital converter* - TDC). A esta placa está conectado o detector de íons, que contabiliza o sinal



de chegada do íon, assim que este é detectado, gerando um STOP. A placa TDC é por sua vez conectada ao computador, como mostra a figura 4.1.

A descrição detalhada desse espectrômetro pode ser obtida nas referências Marinho (1999) e Coutinho (2003). Na figura 4.2 podemos observar um esquema simplificado de um espectrômetro por tempo de voo. As dimensões  $s$ ,  $d$  e  $D$  do espectrômetro utilizado são, respectivamente, referentes às regiões de extração, de re-aceleração e do tubo de voo. Essas dimensões foram definidas a partir de simulações de trajetórias de elétrons e íons, com o objetivo de se obter as melhores condições de focalização espacial, temporal e, conseqüentemente, a melhor resolução em massa.

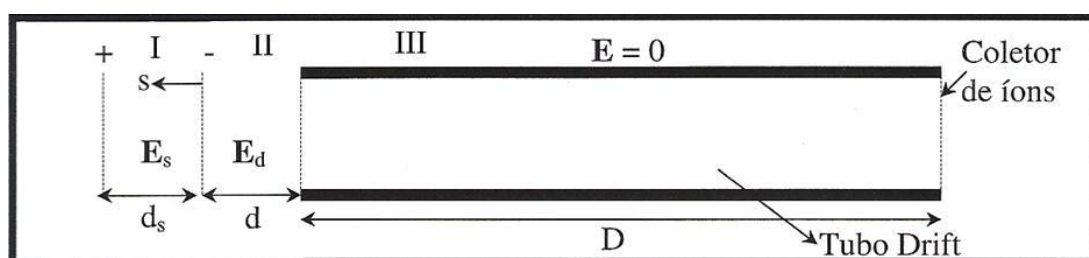


Figura 4.2. Esquema simplificado de um espectrômetro por Tempo de Voo.

#### 4.1.1 Equações de Wiley-McLaren para o cálculo do tempo de voo

Pela figura 4.2 podemos identificar três regiões do espectrômetro TOF-MS. Na região 1 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 à região III. Após percorrerem a distância  $D$  da região 3, os íons são coletados por um par de detectores.

Sendo a energia dada pela expressão:

$$\int \vec{F} \cdot d\vec{l} = \int Q\vec{E} \cdot d\vec{l} \quad (4.1)$$

onde os campos elétricos considerados  $E_s$  e  $E_d$  são homogêneos.

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

$$U = U_0 + qE_s s + qE_d d \quad (4.2)$$

onde  $U_0$  é a energia inicial do íon.

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

$$t = t_s + t_d + t_D \quad (4.3)$$

onde  $s, d$  e  $D$  representam as distâncias de acordo com o esquema figura 4.2.

### Cálculo do Tempo de vôo $t_s$ ( região I)

O íon de carga  $q$  e massa  $m$  é acelerado pelo campo elétrico  $\vec{E}_s$ . A equação do movimento é dada por:

$$q\vec{E}_s = m \frac{d\vec{v}}{dt} \quad (4.4)$$

Multiplicando a expressão  $dt$  e integrando:

$$\int d\vec{v} = \int \frac{q}{m} \vec{E}_s dt \quad (4.5)$$

Como o campo elétrico é homogêneo:

$$\vec{v} = \frac{q}{m} \vec{E}_s t + \vec{v}_0 \quad (4.6)$$

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

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{q}{m} \vec{E}_s t + \vec{v}_0 \quad (4.7)$$

Multiplicando a expressão 4.7 por  $dt$  e integrando-a mais uma vez em relação a  $t$ .

$$\int d\vec{r} = \frac{q}{m} \vec{E}_s \int t dt + \vec{v}_0 \int dt \quad (4.8)$$

$$\vec{r} = \frac{q}{2m} \vec{E}_s t^2 + \vec{v}_0 t + \vec{r}_0 \quad (4.9)$$

reescrevendo a equação:

$$\frac{q}{2m} \vec{E}_s t^2 + \vec{v}_0 t - (\vec{r} - \vec{r}_0) = 0 \quad (4.10)$$

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

Resolvendo a equação 4.9 em  $t$ , considerando somente a componente  $x$  da velocidade temos:

$$t_s = \frac{-v_{0x} + \sqrt{v_{0x}^2 + 2 \frac{q}{m} E_s s}}{\frac{q}{m} E_s} \quad (4.11)$$

### Cálculo do Tempo de vôo $t_d$ ( região II)

A energia cinética  $U_d$  será dada por:

$$U_d = U_0 + qE_s s \quad (4.12)$$

reescrevendo a equação em termos da velocidade:

$$\frac{1}{2} m v_{dx}^2 = \frac{1}{2} m v_{0x}^2 + qE_s s \quad (4.13)$$

$$v_{dx} = \sqrt{v_{0x}^2 + \frac{2q}{m} E_s s} \quad (4.14)$$

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

$$t_d = \frac{-v_{dx} + \sqrt{v_{dx}^2 + \frac{2q}{m} E_d d}}{\frac{q}{m} E_d} \quad (4.15)$$

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

$$t_d = \frac{-\sqrt{\frac{2}{m} q E_s s + v_{0x}^2} + \sqrt{\frac{2}{m} q E_s s + v_{0x}^2 + 2 \frac{q}{m} E_d d}}{\frac{q}{m} E_d} \quad (4.16)$$

### 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:

$$U = U_0 + qE_s s + qE_d d \quad (4.17)$$

reescrevendo a expressão anterior em função das velocidades:

$$\frac{1}{2} m v_{Dx}^2 = \frac{1}{2} m v_{0x}^2 + qE_s s + qE_d d \quad (4.18)$$

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

$$v_{Dx} = \sqrt{v_{0x}^2 + 2 \frac{q}{m} E_s s + 2 \frac{q}{m} E_d d} \quad (4.19)$$

Sendo a expressão para o tempo de vôo dada por:

$$t_D = \frac{D}{v_{0x}} \quad (4.20)$$

substituindo a equação da velocidade do íon na expressão acima,

$$t_D = \frac{D}{\sqrt{v_{0x}^2 + 2 \frac{q}{m} E_s s + 2 \frac{q}{m} E_d d}} \quad (4.21)$$

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

$$t_v \approx \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (4.22)$$

## 4.2 A Radiação síncrotron

Diferentes ambientes astrofísicos são fontes de radiação UV e raios-X, como por exemplo, regiões de formação estelar e nuvens moleculares. Para simular essas fontes de radiação ionizante e, estudar os processos de fotoionização/fotoexcitação e fotodissociação das possíveis moléculas existentes nesses ambientes astrofísicos, foi utilizada a radiação síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, São Paulo.

A radiação síncrotron é gerada pela aceleração de elétrons com velocidades relativísticas. Elétrons com velocidade próxima à velocidade da luz,  $u \rightarrow c$ , possuem energia:

$$E = m_0 c^2 \gamma \quad (4.23)$$

$$\text{onde, } \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}} \quad (4.24)$$

sendo  $m_0$  é a massa de repouso do elétron e  $c$  é a velocidade da luz.

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 4.3), tangente à órbita dos elétrons, na forma de pulsos e produzem um espectro contínuo em frequências.

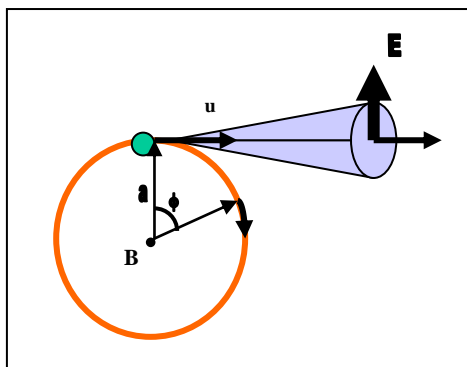


Figura 4.3 - Esquema do cone de radiação (Kraus 1966).

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 os raios-X (Magaritondo G. 1988, Kock et al. 1983, Kunz C. 1979). A Nebulosa do Caranguejo (figura 4.4), uma remanescente de supernova é um exemplo de fonte de radiação síncrotron.

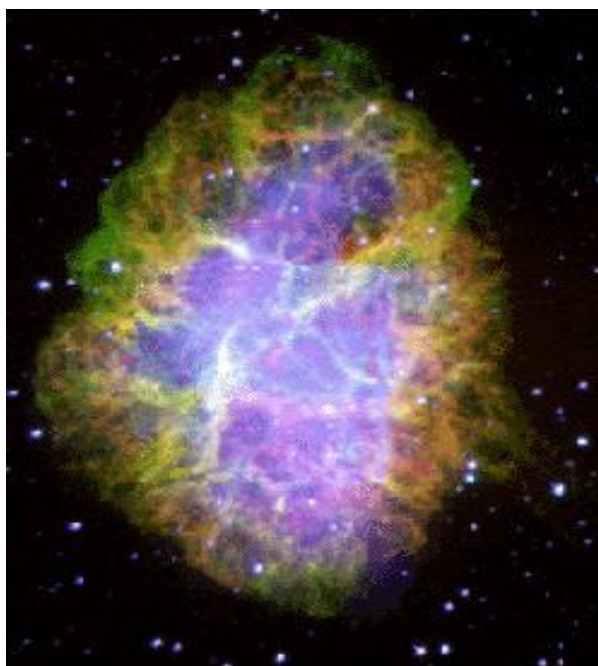


Figura 4.4 – Nebulosa do Caranguejo.

Para produzir os elétrons acelerados no LNLS utiliza-se um canhão eletrostático, onde os elétrons são pré-acelerados à energia de 80 keV, entram em um acelerador linear (LINAC), onde eles são acelerados novamente até atingir a energia de 120 MeV. Esses elétrons 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).

O anel de armazenamento é um poliedro, formado por seis seções retas e seis pontos de inflexão da trajetória, permitindo completar a circunferência (figura 4.5). Esses pontos de inflexão são produzidos por doze eletroímãs que curvam a trajetória dos elétrons. O anel de armazenamento de elétrons do LNLS tem capacidade para 24 linhas de luz. 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 4.5 – Anel de armazenamento, LNLS

Tabela 4.1. Características da fonte de luz Síncrotron.

Características	do LNLS
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

Nossos dados foram obtidos utilizando a linha de luz experimental do monocromador de grade toroidal (D05A, *Toroidal Grating Monochromator* – TGM), operando na faixa de radiação do UV de vácuo e raios-X moles, ideais para o estudo das camadas de valência e camada interna dos átomos de carbono. As principais características da linha TGM seguem descritas 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

O fluxo de fótons na amostra é cerca de  $10^{12}$  fótons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  e o tamanho do feixe é de cerca de  $1 \text{ mm}^2$ . Na figura 4.6 podemos observar um esquema do anel de armazenamento e identificar a localização das diferentes linhas de luz existentes no LNLS.



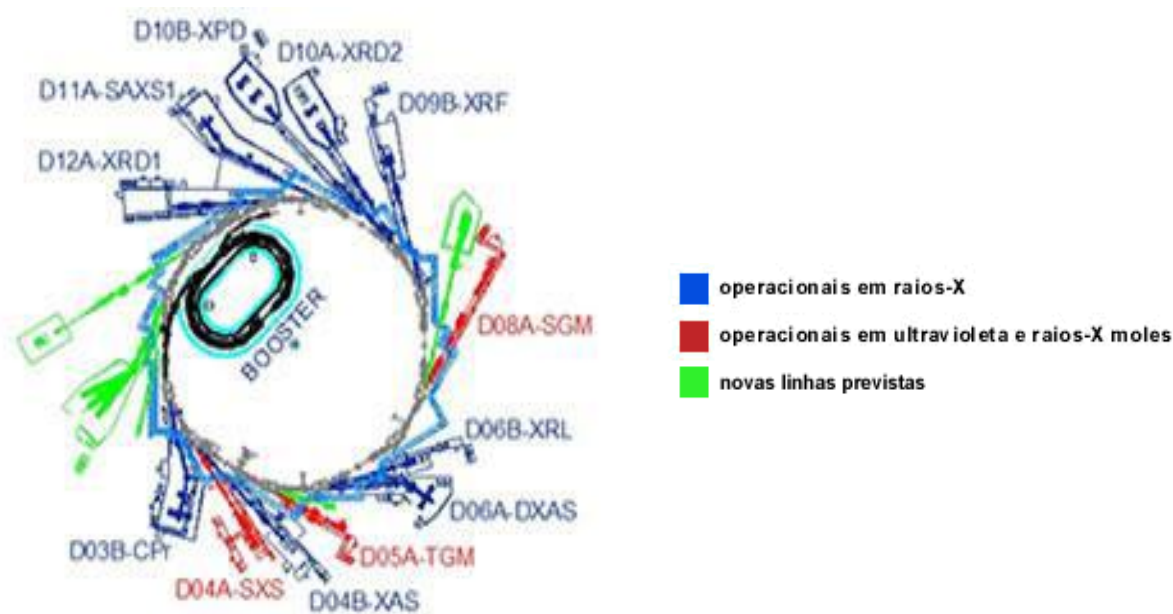


Figura 4.6 - A figura mostra a localização das linhas nas instalações do LNLs.

### 4.3 Montagem Experimental

A montagem experimental consiste de um espectrômetro de massa TOF-MS e um sistema de admissão de amostras acoplado a uma câmara de alto vácuo ( $\sim 10^{-8}$  torr). Basicamente à câmara de vácuo, em aço inox, é acoplada uma bomba mecânica (Leybold), uma bomba turbo molecular de 1000L/s um sistema de bombeamento diferencial e um sistema de válvulas micrométricas (Edwards) para introdução de gases. Na figura 4.7 temos uma fotografia da estação experimental utilizada no LNLs.

Para a admissão das amostras voláteis utiliza-se uma agulha hipodérmica com cerca de 0,4 mm de diâmetro interno, acoplada a uma haste em aço inox, para se obter um jato molecular bem colimado, perpendicularmente ao feixe de luz. Uma vez aberta a válvula de comunicação entre o compartimento da amostra e a câmara de vácuo, a amostra é vaporizada pela diferença de pressão.

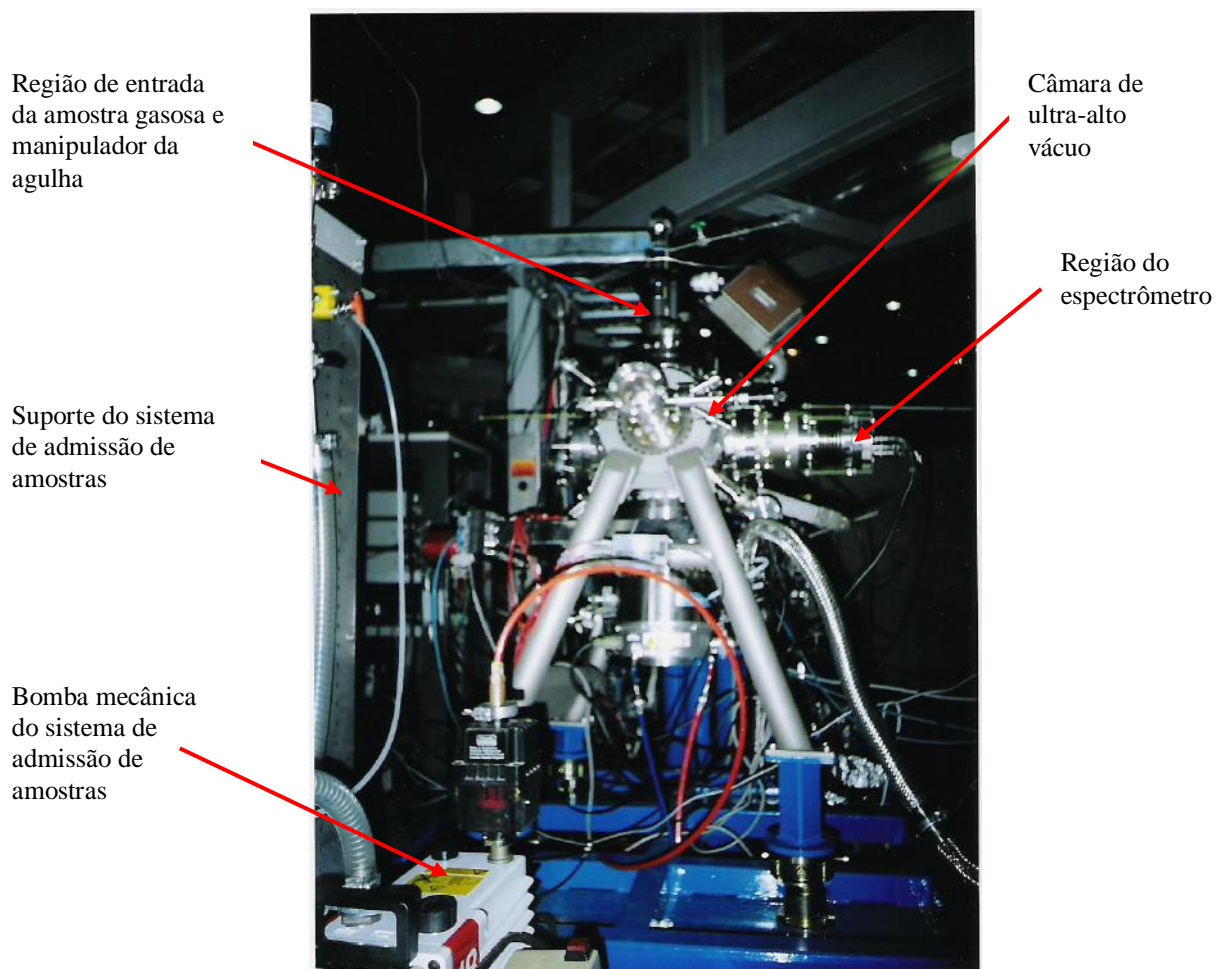


Figura 4.7 Fotografia da estação experimental utilizada no LNLS.

Antes de dar início à aquisição dos dados é necessário armazenar as amostras e realizar a esterilização do frasco e peças que compõem o sistema de porta amostras. Esses procedimentos devem ser realizados no Laboratório Químico de apoio a Usuários. A esterilização consiste na lavagem da vidraria a ser utilizada e limpeza das peças metálicas com acetona. Após esse procedimento as peças e vidrarias devem ser postas a secar em uma estufa. Após a secagem, a amostra de interesse é inserida no porta-amostra que, posteriormente, deve ser levado para a estação experimental.

Antes do procedimento de bombeamento foram realizados testes para verificar se não havia vazamento do gás pelas junções da montagem experimental e também verificar o funcionamento da montagem. É introduzido o gás argônio, gás nobre bem conhecido e depois utiliza-se um equipamento capaz de identificar se há vazamento desse gás. Para verificar o funcionamento da montagem foi obtido um espectro de massa do argônio utilizando o programa Igor Pro. A amostra de interesse deve ser

injetada na câmara lentamente, acompanhando a variação da pressão do gás. Depois de estabilizada a pressão, podemos ligar as tensões do TOF e os detectores.

As amostras de  $C_6H_6$  e  $C_6D_6$  foram obtidas comercialmente da Sigma-Aldrich, com grau de pureza superior a 99.5%. Nenhuma purificação posterior foi adotada, com exceção do procedimento de sublimação da amostra líquida através de ciclos de congelamento-bombeamento-degelo antes da admissão da amostra na câmara de gás.

A eletrônica utilizada no tratamento dos sinais gerados pelo espectrômetro, consiste basicamente de um par de pré-amplificadores rápidos (Ortec – 9301, 600 MHz), um par de discriminadores de sinal (Philips – 6915), uma placa TDC (FastCom – P7886) e um micro computador dotado com os programas de aquisição de dados: MCDWin (FastCom) e Igor Pro 4.5 (WaveMetrics). Os dados são adquiridos fazendo uso de dois softwares: MCDWin e Igor Pro 4.5. O primeiro é o software utilizado para realizar o controle da placa TDC e estabelecer o tempo de aquisição dos dados. O software Igor Pro 4.5 é um programa de tratamento de dados que se mantém interligado a diversos dispositivos eletrônicos da linha utilizada. Assim, esse software nos permite que no controle remoto possamos definir a energia de interesse dos fótons, de acordo com a grade de trabalho definida pelas faixas de energia descritas na tabela 4.2, nos possibilitando ajustar a calibração dos espectros obtidos e visualizar o comportamento dos diferentes espectros obtidos em função do tempo de aquisição. Além dos softwares mencionados, também foi utilizado para o tratamento dos dados obtidos o software Origin 7.

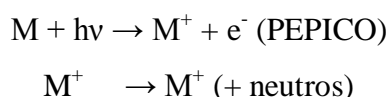
#### **4.4 Espectros obtidos e Tratamento dos dados**

Durante a aquisição de dados, a placa TDC – placa multicanal ligada ao computador - permite a detecção simultânea de eventos provenientes da ionização simples, dupla e tripla. A principal consequência da interação da radiação com a amostra em questão é a ionização simples, no entanto, dependendo da energia da radiação ionizante, podem ocorrer processos de ionização múltipla. Para cada uma das ionizações citadas um conjunto de dados experimentais independentes é criado. Para a ionização simples temos a técnica PEPICO (tempo de voo x contagens), para os eventos de coincidência dupla temos a técnica PE2PICO (tempo de voo do 1º íon, tempo de voo

do 2º íon, contagens), e para os eventos de coincidência tripla, temos a técnica PE3PICO (tempo de voo do 1º íon, tempo de voo do 2º íon, tempo de voo do 3º íon, contagens). A principal dificuldade associada ao uso das técnicas de multicoincidência reside nas baixas taxas de contagem integrada de coincidências duplas e triplas, 10% e 1%, respectivamente, (Lago A. F. 2003) comparadas às taxas de contagem dos processos provenientes da ionização simples.

#### 4.4.1 Técnica de coincidência simples

A técnica de coincidência simples, fotoelétron-fotoíon, conhecida como PEPICO (*Photoelectron Photoion Coincidence*), consiste basicamente na detecção em coincidência de um fotoelétron ejetado a partir da ionização da molécula M e do íon correspondente produzido nesse processo (Santos et al. 2001).



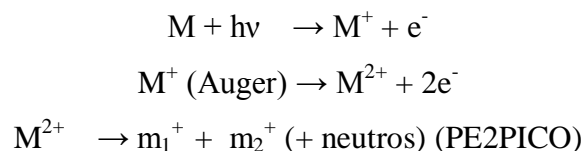
Devido à presença de um campo elétrico homogêneo na região de interação do espectrômetro de massas por tempo de voo, os elétrons e os íons gerados são acelerados em sentidos opostos. Ao ser detectado, o elétron dá origem a um sinal de inicialização da experiência, enquanto que o íon dá origem a um sinal de término. Esses sinais são devidamente amplificados e discriminados através de uma eletrônica rápida antes de atingir o conversor de sinais (TDC). A partir da determinação dos tempos de voo, os íons são analisados segundo suas razões massa/carga. Como resultado, obtém-se um espectro de massa convencional da molécula onde são registrados somente eventos oriundos dos processos de ionização simples (processo dominante da fotoionização). Nesse 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. O espectro obtido a partir da técnica PEPICO é um espectro bidimensional que contém na ordenada as contagens dos eventos, e na abscissa a do tempo de voo dos íons.

Íons multiplamente carregados apresentam normalmente uma natureza instável, tendendo a sofrer processos de rearranjo ou dissociação mesmo antes de alcançarem o

detector. Cabe ressaltar que com esta técnica são detectados somente os fragmentos carregados positivamente, no entanto espera-se também que sejam produzidos radicais neutros. Nesse sentido, a partir da necessidade de tentar entender os processos de rearranjo e dissociação, surgiram técnicas modernas de multi-coincidência (PE2PICO, PE3PICO), capazes de fornecer informações importantes sobre os mecanismos de dissociação de espécies multiplamente ionizadas.

#### 4.4.2 Técnica e espectro PE2PICO

A técnica PE2PICO (*Photoelectron Photoion Photoion Coincidence*) foi introduzida por Frasinski et al. por Eland et al. em investigações envolvendo a dupla ionização dissociação de moléculas na região do limiar de ionização. Posteriormente, Simon et al. utilizaram essa técnica para estudar os processos induzidos pela relaxação de vacâncias de camadas internas. Nessa técnica ocorre a detecção em coincidência de um elétron e dois íons originários de um mesmo evento de ionização da forma:



Similarmente à técnica PEPICO, a detecção do elétron gera um sinal de início ao experimento, ao passo que a placa TDC pode fornecer tantos sinais de parada quantos forem os íons detectados em uma certa janela de tempo, associados a um evento de ionização. Durante o tempo de aquisição do espectro, o processo é repetido ciclicamente. Consequentemente, cada evento de ionização é simultaneamente tratado pela eletrônica do espectrômetro e armazenado como um conjunto de vários tempos.

Como resultado, temos um espectro em três dimensões, onde o eixo das abscissas representa o tempo de vôo do íon 1, a ordenada representa o tempo de vôo do íon 2, e o eixo Z corresponde ao número de vezes que cada par de fragmentos ocorreu. A figura 4.8 mostra contornos geométricos encontrados em espectros de coincidência PE2PICO, onde a região mais escura corresponde a uma maior intensidade de ocorrência dos pares. A forma, a largura e a inclinação  $\alpha$  de cada um desses contornos,

forneem indicativos para a determinação dos mecanismos de dissociação envolvidos em cada processo (Simon et al. 1993), assim como a produção de fragmentos neutros.

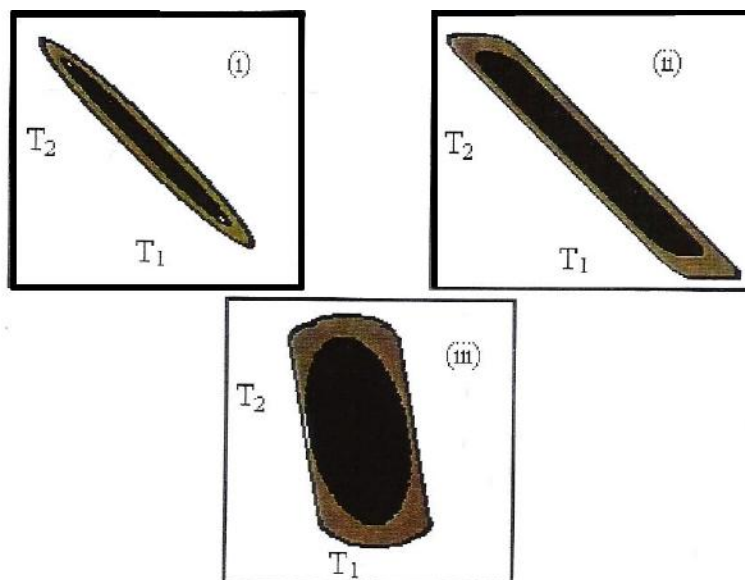
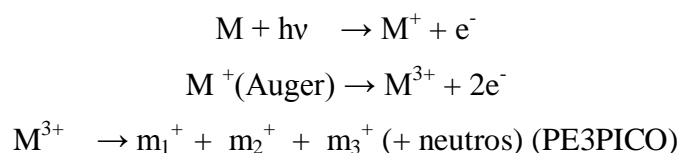


Figura 4.8 - Modelos geométricos típicos de espectros de coincidência PE2PICO.

#### 4.4.3 Técnica e espectro PE3PICO

A técnica PE3PICO (*Photoelectron Photoion Photoion Photoion Coincidence*) inclui processos de ionização tripla, ocorrendo assim, a detecção em coincidência de um elétron e três íons originários de um mesmo evento de ionização da forma:



Similarmente à técnica PEPICO e PE2PICO, a detecção do elétron gera um sinal de início ao experimento, ao passo que a placa TDC pode fornecer tantos sinais de parada quantos forem os íons detectados em certa janela de tempo. A partir dos dados obtidos com a técnica PE3PICO, temos um espectro em quatro dimensões, sendo os eixos x, y e z referentes aos tempos de vôo do primeiro, segundo e terceiro íon a ser detectado, respectivamente. A quarta dimensão, representada pelo eixo C, corresponde

ao número de vezes que cada trio de fragmentos ocorreu, todos oriundos de um mesmo processo de dissociação.

Para o tratamento dos dados obtidos com as técnicas PE2PICO e PE3PICO foram utilizados os programas em fortran 3DFRAGFINDER e 4DFRAGFINDER. Para maiores detalhes a respeito dos programas mencionados ver em Pilling, S. 2005.

#### 4.5 – Calibração dos espectros em massa

Objetivando identificar os íons presentes na fragmentação da molécula estudada foi 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. No primeiro método, foi determinada uma equação geral de calibração. Essa equação corresponde a uma determinada configuração do espectrômetro a partir da equação:

$$m = [(t - \beta) / \alpha]^2 \quad (4.25)$$

onde  $m$  representa a razão massa/carga 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 Contagens x Tempo de voo. Os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  são determinados experimentalmente a partir da obtenção de um espectro de tempo de voo de um composto cujas massas já sejam bem conhecidas. Em função da não linearidade do tempo de voo com relação às razões  $m/q$  dos íons, para uma maior exatidão na caracterização dos espectros obtidos para as moléculas poliatômicas estudadas no presente trabalho, 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 podemos determinar com a máxima acurácia as suas razões carga/massa. De posse desses dados montamos o gráfico *massa verdadeira x t* e ajustamos um polinômio de ordem 2 que melhor descreva o sistema. A partir dos

parâmetros dessa função obtém-se uma nova equação de calibração do espectrômetro do tipo:

$$\frac{m}{q} = A + B_1 t + B_2 t^2 \quad (4.26)$$

os parâmetros A, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> 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 Isotópica para Várias Combinações de Carbono, de Morril, 5ª edição.

## 4.6 Análise dos Espectros

Fazendo uso das técnicas de coincidência elétron-íon, determinou-se a produção relativa dos fragmentos moleculares no processo de fotodissociação, efetuou-se a determinação dos fragmentos em coincidência múltipla e os canais de dissociação molecular, a energia cinética dos fragmentos iônicos e obteve-se os tempos de vida dos íons moleculares metaestáveis. A seguir, estão apontadas as informações obtidas dos espectros de coincidência entre fragmentos iônicos e fotoelétrons.

### 4.6.1 Percentual de Produção Iônica (PIY)

O percentual de produção iônica (*Partial Ion Yield* - PIY) corresponde à contribuição relativa de cada fragmento em um espectro de massas (PEPICO). O PIY para cada fragmento *i*, é determinado por:

$$PIY_i = \left( \frac{A_i}{A_i^+} \pm \frac{\sqrt{A_i + A_i} \times \Theta / 100}{A_i^+} \right) \times 100\% \quad (4.27)$$



onde  $A_i$  é a área do pico referente ao fragmento em questão,  $A_i^+$  é a área total do espectro de coincidência simples. O valor  $\frac{\sqrt{A_i}}{A_i^+}$  representa o erro do próprio processo estatístico de aquisição de dados e  $\Theta$  representa o erro estimado para o processo de tratamento de dados (2-4%) que envolve o procedimento de subtração do ruído, subtração das contagens abortadas, e o procedimento para o cálculo da área de cada fragmento, incluindo as desconvoluções dos picos.

De forma análoga procede-se à determinação dos percentuais de eventos em coincidência múltipla. No caso dos dados PE2PICO determinamos o percentual de coincidências duplas (*Partial Double Coincidence Yield* - PDCY). O PDCY para a coincidência  $i,j$  é determinado por:

$$PDCY_{i,j} = \left( \frac{A_{i,j}}{A_i^{2+}} \pm \frac{\sqrt{A_{i,j}} + A_{i,j} \times \Theta / 100}{A_i^{2+}} \right) \times 100\% \quad (4.28)$$

onde  $A_{i,j}$  é o número de eventos em coincidência dupla do par de íon  $i$  e  $j$  e  $A_i^{2+}$  é o número total de eventos em coincidência dupla detectados. No caso dos dados obtidos a partir da técnica PE3PICO, determinamos o percentual de coincidência tripla (*Partial Triple Coincidence Yield* - PTCY) por:

$$PTCY_{i,j,k} = \left( \frac{A_{i,j,k}}{A_i^{3+}} \pm \frac{\sqrt{A_{i,j,k}} + A_{i,j,k} \times \Theta / 100}{A_i^{3+}} \right) \times 100\% \quad (4.29)$$

onde  $A_{i,j,k}$  é o número de eventos em coincidência tripla do trio de íons  $i, j$  e  $k$ ,  $A_i^{3+}$  representa o número total de eventos em coincidência tripla detectados.

#### 4.6.2 Energia Cinética dos Fragmentos Iônicos

O alargamento dos picos exibidos nos espectros de massa deve-se, principalmente, à energia cinética liberada pelos fragmentos iônicos na região de extração, segundo as condições espaciais de foco de Wiley-McLaren (1955).

Considerando um campo elétrico uniforme na região de extração (aceleração) de módulo  $E_d$  é possível determinar a energia liberada ( $U_0$ ) pelo processo de fragmentação.

Uma espécie iônica de carga  $q$  e massa  $m$  sujeita a um campo elétrico  $\vec{E}$  pode seguir diferentes trajetórias, como as representadas na figura 4.9.

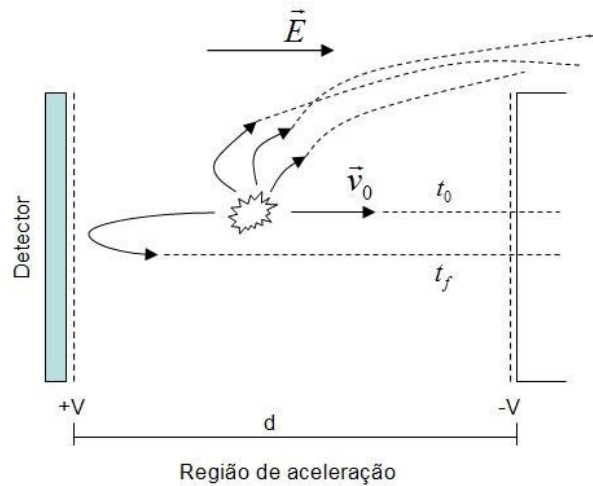


Figura 4.10 – Esquema de uma partícula carregada sujeita a um campo elétrico.

A aceleração é escrita como:

$$a = \frac{qE}{m} \quad (4.30)$$

o tempo de vôo  $t_1$  do fragmento até a grade é dada por:

$$t_1 = \frac{v_0 m}{qE} \quad (4.31)$$

Desse modo

$$\Delta t = t_f - t_0 = \frac{2v_0 m}{qE} \quad (4.32)$$

Considerando a equação da energia cinética e substituindo o valor de  $v_0$  obtido de (4.34), temos:

$$U_0 = \frac{mv_0^2}{2} = \frac{\Delta t^2 q^2 E_d^2}{8m} \quad (4.33)$$

sendo  $\Delta t = FWHM$  expresso em segundos,  $q = \frac{q_0}{e}$  em coulomb,  $m$  em kg, e o campo  $E$  em volt por metro. Reescrevendo a equação (4.33) de forma que a energia esteja em eV, assim ficamos com:

$$U_0 = 1.205 \times 10^{-11} \frac{(\Delta t q_0 E_d)^2}{m} \quad [\text{eV}] \quad (4.34)$$

onde  $\Delta t = FWHM$  é agora expresso em nanossegundos,  $q_0$  e  $m$  em unidades atômicas e,  $E$  em volt por metro.

Nos experimentos realizados no LNLS utilizamos um campo elétrico na região de extração de  $E_d = \frac{\Delta V}{d} = \frac{850}{0.012} = 70833 \text{ V/m}$ . Substituindo o valor do campo elétrico na expressão 4.39, obtemos:

$$U_0 \approx 0.06 \frac{(FWHM q_0)^2}{m} \quad [\text{eV}] \quad (4.35)$$

Uma fração considerável dos íons que inicialmente são produzidos em direções perpendiculares ao campo de extração (eixo do TOF) não é detectada. Além disso, devido à grande energia cinética inicial, a diferença entre os tempos de vôo dos fragmentos que seguem no sentido do campo elétrico e daqueles que seguem no sentido contrário é bem grande. Juntas, essas duas conseqüências acarretam um perfil no espectro PEPICO bastante alargado e achatado.

### 4.6.3 Seções de Choque Absoluta de Fotoionização $\sigma_{ph-i}$ e de Fotodissociação $\sigma_{ph-d}$

Para obtenção das seções de choque de  $\sigma_{ph-i}$  e  $\sigma_{ph-d}$  determinamos o valor integrado das contagens (área de pico)  $A_i^{q+}$  para um dado fragmento iônico  $i$  de carga  $q$ , sob um fluxo de fótons constante e a baixas pressões (cerca de 1 Torr):

$$A_i^{q+} = \varepsilon_{eq+} \varepsilon_{ion} \Phi n t_{exp} \sigma_i^{q+} = \varepsilon_{eq+} \varepsilon_{ion} K \sigma_i^{q+} \quad (4.36)$$

onde  $\Phi$  é o número total de fótons por unidade de tempo que atinge o feixe molecular (fótons/s),  $n$  é a densidade numérica dos alvos por unidade de área (em função da pressão na região de colisão),  $t_{exp}$  é o tempo de aquisição experimental,  $\sigma^{q+}$  é a seção de choque de ionização<sup>3</sup>. Os valores  $\varepsilon_{ion} = 0.23$  e  $\varepsilon_{e_1+} = 0.04$  são as eficiências de detecção de íons e elétrons, respectivamente<sup>4</sup> (Pilling, S. 2006).

Uma vez que o valor da densidade numérica  $n$  bem como o número de fótons  $\Phi$  na região de interação não são determinados de forma absoluta, definimos o coeficiente  $K \equiv \Phi n t_{exp}$ , em unidades de  $\text{cm}^{-2}$ , como uma constante a ser determinada para cada energia de fótons incidente. Dessa forma, o sinal total integrado (área) dos fragmentos detectados em coincidência para uma dada energia de fótons por unidade de tempo e estado de ionização  $q+$  pode ser escrito em termos da seção de choque de ionização total:

$$A_t^{q+} = \sum_i A_i^{q+} = \sum_i \varepsilon_{eq+} \varepsilon_{ion} K \sigma_i^{q+} \quad (4.37)$$

ou podemos reescrever a expressão anterior em termos da seção de choque de ionização total:

<sup>3</sup> Os valores  $\sigma^+$ ,  $\sigma^{2+}$  e  $\sigma^{3+}$  representam as seções de choque de ionização simples, dupla e tripla obtidas a partir dos dados extraídos dos espectros PEPICO, PE2PICO e PE3PICO, respectivamente.

<sup>4</sup> Os valores  $\varepsilon_{e_{2+}} = 0.54$  e  $\varepsilon_{e_{3+}} = 0.78$  representam as eficiências de detecção de pelo menos um dos elétrons liberados pelos processos de ionização dupla e tripla, respectivamente.

$$\sigma^{q+} = \sum_i \sigma_i^{q+} = \frac{1}{K} \frac{A_t^{q+}}{\varepsilon_{eq+} \varepsilon_{ion}^q} \quad (4.38)$$

Considerando que para a ionização de elétrons de camada interna do carbono todos os fótons absorvidos levam à produção de fragmentos catiônicos (e à produção de radicais neutros), podemos escrever:

$$\sigma_{abs} \equiv \sum_{q=1}^3 \sigma^{q+} = \frac{1}{K} \sum_{q=1}^3 \frac{A_t^{q+}}{\varepsilon_{eq+} \varepsilon_{ion}^q} \quad (4.39)$$

logo:

$$K = \frac{\sum_{q=1}^3 \frac{A_t^{q+}}{\varepsilon_{eq+} \varepsilon_{ion}^q}}{\sigma_{abs}} \quad (4.40)$$

Com o valor de  $K$  determinado, substituímos a equação 4.40 em 4.38 e obtemos a seção de choque total de ionização simples ( $q = 1$ ).

As seções de choque de ionização simples não-dissociativa (fotoionização)  $\sigma_{ph-i}$  e de ionização simples dissociativa (fotodissociação)  $\sigma_{ph-d}$  podem ser obtidas, respectivamente, por:

$$\sigma_{ph-i} = \sigma^+ \frac{PIY_{molécula+}}{100} \quad (4.41)$$

e

$$\sigma_{ph-d} = \sigma^+ \left( 1 - \frac{PIY_{molécula+}}{100} \right) \quad (4.42)$$

#### 4.6.4 Tempo de meia vida

Segundo Cottin et al. (2003), a taxa de fotodissociação  $R$ , de uma dada molécula dissociada por um campo de radiação interestelar na faixa de energia entre  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ , é dada por:

$$R = \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \sigma_{ph-d}(\varepsilon)\Phi(\varepsilon)d\varepsilon \quad (4.43)$$

onde  $\sigma_{ph-d}(\varepsilon)$  é a seção de choque de fotodissociação ( $\text{cm}^2$ ) em função da energia do fóton e  $\Phi(\varepsilon)$  é a densidade de fluxo de fótons por intervalo de energia.

Admitindo que a reação siga uma cinética de primeira ordem do tipo  $e^{-Rt}$ , podemos derivar o tempo de vida-médio  $t_{1/2}$ , da espécie:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{R} \quad (4.44)$$

que, como podemos verificar, independe da abundância molecular da região.

#### 4.6.5 Mecanismos de dissociação de íons multiplamente carregados

A dinâmica de espécies duplamente carregadas pode ser estudada através da análise da forma e inclinação das figuras de coincidência dos íons observados no espectro PE2PICO (Eland 1989 e Simon et al. 1993), nos permitindo, através da comparação direta entre as inclinações das figuras de coincidência experimentais com as inclinações propostas pelos modelos teóricos, obter os possíveis caminhos de dissociação molecular promovidos pela ionização dupla. Os diversos mecanismos de dissociação teóricos propostos seguem descritos a seguir.

##### **Dissociação em dois corpos: $\text{AB}^{++} \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}^+$**

A dissociação em dois corpos resulta na fragmentação da molécula em dois íons positivamente carregados. A Lei de Conservação de momento requer que os íons gerados por este processo sejam separados de forma colinear, temos que  $p_a = -p_b$ . No espectro PE2PICO, a figura de coincidência entre esses dois íons apresentará uma inclinação de  $-45^\circ$ , isto é,  $\alpha = -1$ .

No caso de moléculas poliatômicas duplamente carregadas, normalmente tem-se a quebra de mais de uma ligação química, levando à necessidade de serem propostos

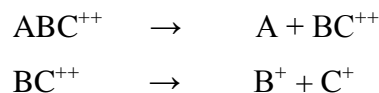
modelos para descrever processos envolvendo vários corpos, como a dissociação em três e quatro corpos que veremos a seguir.

**Dissociação em três corpos:  $ABC^{++} \rightarrow A + B^+ + C^+$**

A dissociação em três corpos envolve processos, nos quais a molécula duplamente carregada fragmenta em dois íons carregados positivamente e um fragmento neutro. Dentre os processos em que ocorre este tipo de fragmentação, temos:

*i) Separação Atrasada de cargas*

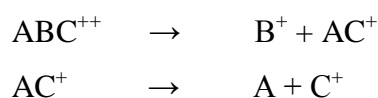
Este processo de dissociação ocorre em duas etapas, onde na primeira etapa ocorre a liberação de um fragmento neutro e um íon duplamente carregado. Na segunda etapa, o íon duplamente carregado fragmenta-se em outros dois íons positivamente carregados. A fragmentação descrita ocorre de acordo com o seguinte mecanismo de dissociação:



A energia cinética liberada na segunda etapa é muito maior do que a liberada na primeira etapa da fragmentação devido ao fato de que a dissociação ocorra basicamente por uma explosão Coulombiana. A figura de coincidência tem inclinação igual a  $-45^\circ$ ,  $\alpha = -1$ .

*ii) Decaimento Secundário*

Na primeira etapa deste processo de dissociação ocorre a liberação de dois fragmentos duplamente carregados. Na segunda etapa, um dos íons carregados fragmenta-se em íon carregado positivamente e um fragmento neutro. A fragmentação descrita ocorre de acordo com o seguinte mecanismo de dissociação:



Segundo Simon et al. (1993), a inclinação da figura de coincidência no espectro PE2PICO será dada por:

$$\alpha = -\frac{m_c}{m_a + m_c} \quad \text{para } m_b > m_c \quad \text{ou} \quad \alpha = -\frac{m_a + m_c}{m_c} \quad \text{para } m_b < m_c \quad (4.45)$$

### iii) *Dissociação simultânea*

Diferentemente dos processos descritos anteriormente, a fragmentação neste caso ocorre em uma etapa somente, resultando na liberação de dois fragmentos carregados positivamente e um fragmento neutro, de acordo com o mecanismo a seguir:



A figura de coincidência neste caso possui um perfil ovóide ou circular (Eland 1989).

### **Dissociação em quatro corpos: $ABCD^{++} \rightarrow A + B^+ + C^+ + D$**

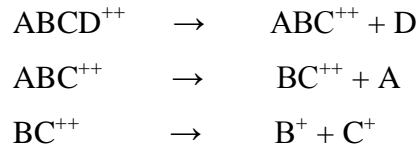
A dissociação em quatro corpos envolve etapas, nas quais a molécula duplamente carregada fragmenta em dois íons carregados positivamente e dois fragmentos neutros. Seguem descritos os diferentes processos em que ocorre este tipo de fragmentação.

#### i) *Separação Atrasada de cargas*

Este processo ocorre em três diferentes etapas, onde na primeira etapa ocorre a liberação de um fragmento neutro e um íon duplamente carregado. Na segunda etapa, o íon duplamente carregado fragmenta-se em outro íon positivamente carregado e um



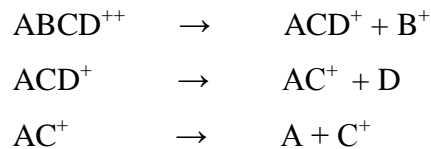
fragmento neutro. Na terceira etapa, o íon duplamente carregado liberado na etapa anterior finalmente fragmenta-se em outros dois íons carregados positivamente. A fragmentação descrita ocorre de acordo com o mecanismo de dissociação:



A figura de coincidência se assemelha com a do processo de separação atrasada de cargas de três corpos, resultando também em uma figura de coincidência com inclinação igual a  $-45^\circ$ , isto é,  $\alpha = -1$ .

ii) *Decaimento Secundário*

Este processo é similar ao decaimento secundário envolvendo três corpos, no entanto, ocorre neste caso a liberação de dois fragmentos neutros, um deles liberado na segunda etapa e outro liberado na etapa final de acordo com o seguinte mecanismo de dissociação:



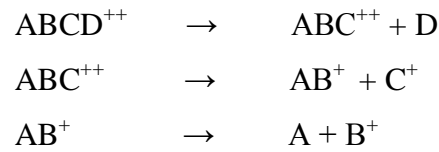
Segundo Simon et al. (1993), a inclinação da figura de coincidência no espectro PE2PICO dos íons  $B^+$  e  $C^+$  será dada por:

$$\alpha = -\frac{m_c}{m_a + m_b + m_c} \quad \text{para } m_b > m_c \quad \text{ou} \quad \alpha = -\frac{m_a + m_b + m_c}{m_c} \quad \text{para } m_b < m_c \quad (4.46)$$

iii) *Decaimento Secundário após Separação atrasada de cargas*

Neste processo, a primeira etapa pode ser considerada como um processo isotrópico de produção do fragmento  $ABC^{++}$ . A fragmentação envolvendo todas as etapas ocorre de acordo com o seguinte mecanismo de dissociação, no qual a segunda

etapa apresenta a maior liberação de energia cinética do conjunto devido a explosão Coulombiana.

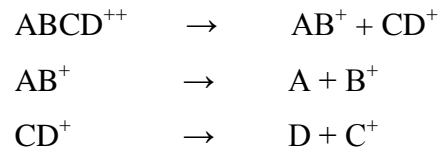


A inclinação da figura de coincidência no espectro PE2PICO é dada por:

$$\alpha = -\frac{m_b}{m_a + m_b} \quad \text{para } m_b > m_c \quad \text{ou} \quad \alpha = -\frac{m_a + m_b}{m_b} \quad \text{para } m_b < m_c \quad (4.47)$$

iv) *Decaimento Secundário em Competição*

Este processo ocorre de acordo com o mecanismo:



Segundo Eland (1989) a figura de coincidência terá inclinação dada por:

$$\alpha = -\frac{\frac{m_b}{m_a + m_b}}{\frac{m_c}{m_c + m_d}} \quad \text{para } m_b > m_c \quad \text{ou} \quad \alpha = -\frac{\frac{m_c}{m_c + m_d}}{\frac{m_a}{m_a + m_b}} \quad \text{para } m_b < m_c \quad (4.48)$$

v) *Dissociação Simultânea*

Neste processo a quebra das ligações químicas ocorreria tão rapidamente, que as diferentes etapas intermediárias (estados de transição) seriam indistinguíveis experimentalmente. Conseqüentemente, a figura de coincidência no espectro PE2PICO dos íons envolvidos neste processo apresentaria uma forma ovóide (ou circular). No entanto, segundo Simon et. al. (1993), este processo de dissociação é pouco provável.

# Capítulo 5

## Resultados e Análises

---

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos da fragmentação iônica das moléculas benzeno ( $C_6H_6$ ) e benzeno deuterado ( $C_6D_6$ ), a partir da excitação eletrônica e fotoionização na região de valência e camada interna, em torno da borda  $C1s$  do carbono ( $\sim 290$  eV), fazendo uso das técnicas de coincidência elétron-íon PEPICO, PE2PICO e PE3PICO mencionadas no capítulo 4 do presente trabalho.

A utilização das técnicas de coincidência possibilitou a observação de espécies iônicas simples, dupla e triplamente carregadas, assim como a determinação de possíveis mecanismos de dissociação, a obtenção de rendimentos iônicos parciais e o cálculo da energia cinética liberada. Através da comparação entre os espectros do benzeno e seu correspondente deuterado objetivou-se observar os possíveis efeitos da substituição do átomo de H pelo átomo de D. Os resultados obtidos e discutidos neste capítulo serão submetidos em breve para publicação (Boechat-Roberty et al. 2007).

## 5.1 Benzeno

A molécula benzeno é a mais simples dos compostos aromáticos. No seu estado fundamental a molécula  $C_6H_6$  pertence ao grupo de simetria  $D_{6h}$  e sua estrutura plana, figura 5.1, é composta por um anel com seis átomos de carbono e três ligações duplas conjugadas. As ligações entre os carbonos no anel aromático têm o mesmo comprimento, sendo intermediárias entre uma ligação simples e uma ligação dupla. A representação do anel aromático com um círculo no meio indica a ocorrência do fenômeno da ressonância, isto é, os elétrons são deslocalizados. No anel isso ocorre, provavelmente, pela ação das ligações sigma, que por estarem muito comprimidas, forçam as ligações  $\pi$  a se deslocarem ciclicamente pelo anel. Por ser um anel de duplas conjugadas, as nuvens  $\pi$  no benzeno assumem um aspecto contínuo.

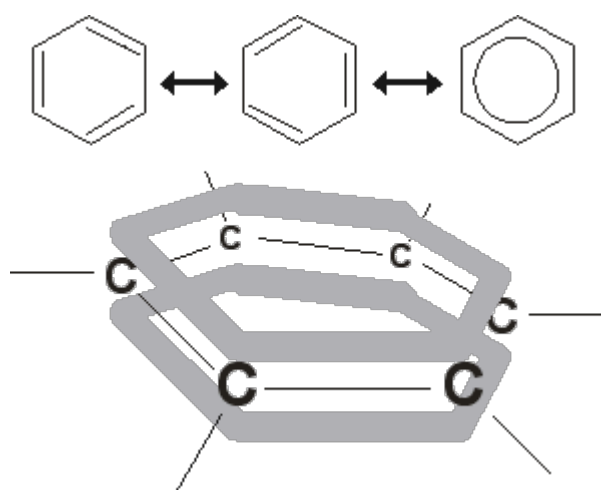


Figura 5.1 - Diferentes representações da estrutura da molécula benzeno.

A molécula benzeno deuterado no seu estado fundamental também pertence ao grupo de simetria  $D_{6h}$  e sua estrutura molecular é similar a do benzeno, com a substituição dos átomos de H da periferia da molécula por átomos de deutério. Pela modificação da ligação de C-H para C-D, o ângulo entre eles sofre uma variação.

### 5.1.1 Análise dos resultados obtidos através da Técnica PEPICO

Esta seção apresenta a análise dos resultados obtidos para o benzeno e benzeno deuterado através da técnica PEPICO, na camada de valência e na camada interna.

#### Dissociação do $C_6H_6$ por UVV

Nas figuras 5.2 e 5.3, podemos observar os espectros de massa da molécula  $C_6H_6$  nas energias de 21,21 eV e 34 eV, respectivamente. Espera-se que os fragmentos produzidos tanto na energia de 21,21 eV, quanto na energia de 34 eV, sejam gerados pela ionização simples dos elétrons de valência, pois essas energias não são suficientes para ionizar elétrons de camada interna.

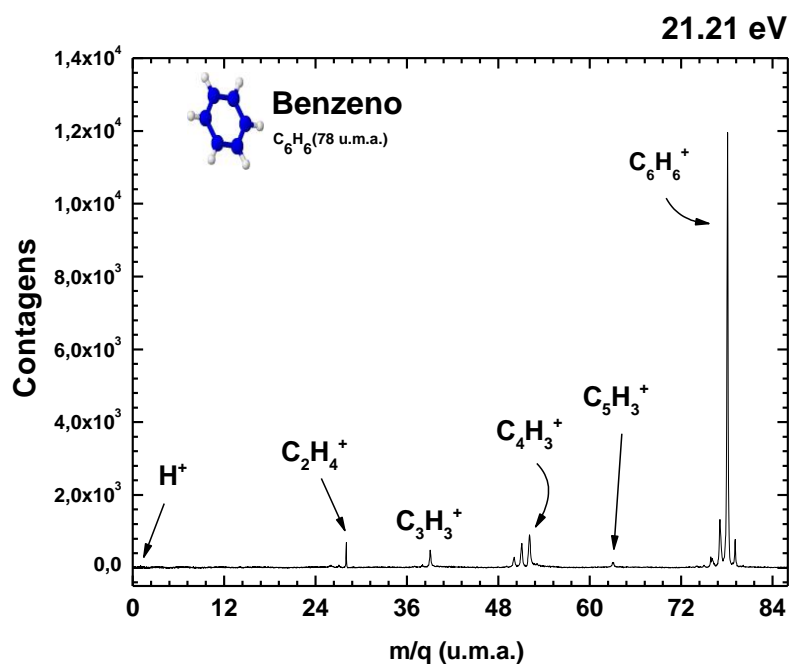


Figura 5.2 - Espectro de massa da molécula benzeno, obtido a partir da dissociação por fótons de 21,21 eV.

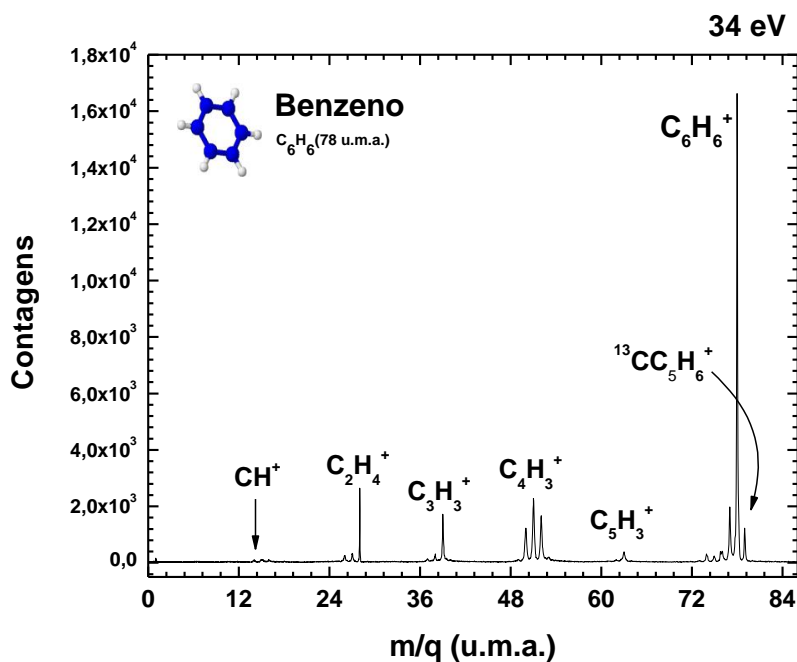


Figura 5.3 - Espectro de massa da molécula benzeno, obtido a partir da dissociação por fótons de 34 eV.

De acordo com o espectro de massa obtido para a energia de 21,21 eV (figura 5.2), podemos observar que a molécula apresenta pouca fragmentação. As intensidades dominantes estão distribuídas entre os elementos mais pesados, não havendo, inclusive, fragmentos detectados no intervalo entre 2 e 25 m/q. O espectro é dominado pelos fragmentos de cargas simples C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>. Apesar da baixa intensidade também podemos verificar o íon C<sub>5</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> e com baixíssima intensidade o íon H<sup>+</sup>. O espectro de massa obtido na energia de 34 eV (figura 5.3) assemelha-se ao espectro obtido em 21,21 eV, inclusive com o mesmo grupo de fragmentos dominantes no espectro. No entanto, cabe destacar, a detecção de fragmentos não detectados na energia de 21,21 eV, como, por exemplo, CH<sub>2</sub><sup>+</sup> e CH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Em ambas as energias os espectros apresentam a visível predominância do íon pai C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>.

Os espectros PEPICO obtidos nas energias 21,21 eV e 34 eV são relativamente simples devido à presença predominante de fragmentos simplesmente ionizados. No entanto, a seguir discutiremos a possibilidade de surgimento de alguns fragmentos multiplamente carregados. Uma vez que nessas energias não há ionização de elétrons de

caroço, como dito anteriormente, os fragmentos multiplamente carregados são originários da ejeção de um ou mais elétrons de valência.

Na figura 5.4, podemos visualizar a comparação dos espectros dos rendimentos de cada íon detectado com fótons na energia de 21,21 eV e por impacto de elétrons na energia de 70 eV (NIST chemistry webbook). No grupo  $C_6$  da molécula benzeno, podemos observar que para fótons com energia de 21,21 eV o íon pai apresenta maior estabilidade (~49% de sobrevivência) comparada ao rendimento obtido por impacto de elétrons (~39% de sobrevivência). Também é possível verificar a estabilidade maior do benzeno frente à energia de 21,21 eV em função da menor fragmentação apresentada. Há maior fragmentação sofrida pela molécula em geral por todos os grupos de perda de carbono.

O espectro de massa do benzeno na energia de 21,21 eV apresenta o fragmento atribuído ao íon  $H^+$ , o que não ocorre no caso da fragmentação por impacto de elétrons. No entanto, observando a figura correspondente ao grupo C não foi detectado nenhum íon na fragmentação decorrente da fotoionização, ao contrário do que ocorre na fragmentação proveniente do impacto de elétrons. De maneira geral, o espectro PEPICO obtido na energia de 21,21 eV se assemelha ao espectro do benzeno obtido por impacto de elétrons de 70 eV (NIST Chemistry Webbook). A seguir, os fragmentos detectados serão discutidos em ordem crescente da razão massa/carga.

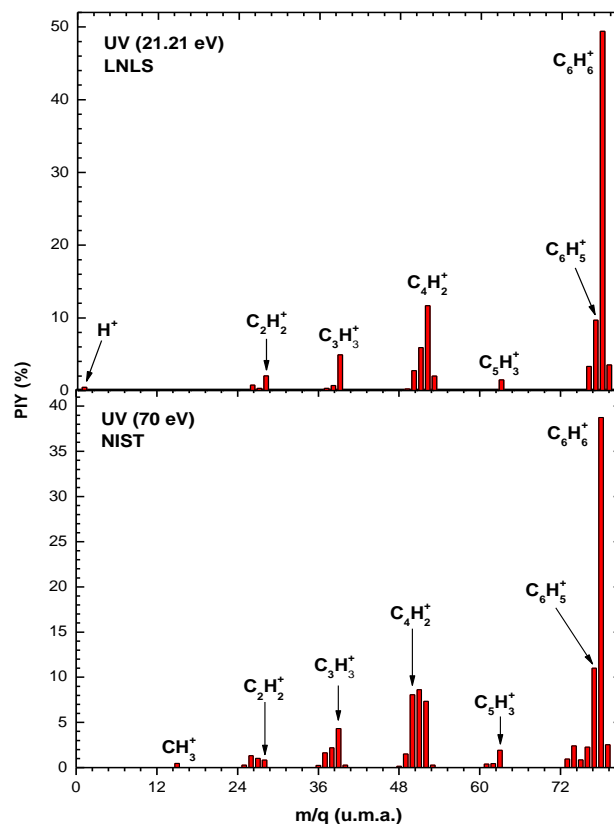


Figura 5.4 - Comparação do espectro dos rendimentos de cada fragmento detectado entre os obtidos com fótons na energia de 21,21 eV e os fragmentos obtidos por impacto de elétrons na energia de 70 eV (NIST chemistry webbook).

### *H e grupo C*

O íon H<sup>+</sup> apresenta baixo percentual de produção iônica em ambas as energias estudadas (<0,5%). A energia de aparecimento (EA) do fragmento H<sup>+</sup> obtida por Holland et. al (2002) seria inferior a 20.2 eV, porém, sem ter um valor preciso, e a abundância relativa obtida também foi inferior 0.5% da intensidade total do espectro. Como foi possível detectarmos este fragmento em 21,21 eV, confirmamos a indicação da EA obtida com o trabalho experimental de Holland et al.

A abundância relativa do íon H<sup>+</sup> indica um aumento mínimo considerando as energias de valência aqui estudadas (21,21 eV e 34 eV). A curva de abundância relativa deste mesmo íon obtida por Holland et al. (2002) também apresentou um crescimento



extremamente baixo no intervalo de energia de 22-30 eV, o que confirma o resultado aqui obtido. Devido a baixa contribuição percentual deste fragmento, conclui-se que nestas energias a fragmentação da molécula benzeno pela perda de H não se caracteriza como um canal preferencial.

Na energia de 21,21 eV, com exceção do  $H^+$ , os fragmentos mais leves do grupo C não são observados. No entanto, em 34 eV, identificamos os picos referentes as  $m/q$  iguais a 14, 15 e 16. O que indica que para energias mais elevadas a contribuição devido a estes fragmentos pode aumentar rapidamente. O pico referente à  $m/q$  igual a 15 é atribuído ao fragmento  $CH_3^+$ , que possui EA igual a 27.8 eV (Holland et al. 2002). Os picos referentes às  $m/q$  iguais a 14 e 16 podem ser atribuídos aos fragmentos  $CH_2^+$  e  $CH_4^+$ , respectivamente, que até então não possuem registro na literatura de suas energias de aparição no intervalo entre 10-35 eV. Estes picos apresentam estrutura alargada o que indica a possibilidade de contribuição de fragmentos multiplamente carregados, como o íon  $C_2H_4^{++}$ .

#### *Grupo $C_2$ ( $m/q = 25, 26, 27$ e $28$ )*

A EA obtida para os fragmentos  $C_2H_2^+$ ,  $C_2H_3^+$  e  $C_2H_4^+$ , variam entre 17.9 eV-19 eV, de acordo com Lifshitz & Reuben (1969), Hustrulid, Kusch & Tate (1938) e Holland et al. (2002). Os três fragmentos foram detectados nas duas energias de valência utilizadas no presente trabalho. Deste grupo, o maior rendimento iônico corresponde ao fragmento  $C_2H_4^+$ , seguido do fragmento  $C_2H_2^+$ . O fragmento  $C_2H_4^+$  tem cerca do dobro do seu rendimento iônico relativo com o aumento de energia, configurando-se como um dos principais caminhos de fotodissociação da molécula benzeno. Holleback et al. 2002 sugere que o íon  $C_2H_4^+$  possa ser produzido por dois canais, um deles sendo formado junto com o fragmento neutro  $C_3H_2$  e átomos de carbono neutro ou pelo canal onde é formado com duas moléculas neutras de  $C_2H$ .

#### *Grupo $C_3$ ( $m/q = 36, 37, 38, 39, 40$ )*

No grupo  $C_3$  não foram detectados os fragmentos com razão  $m/q$  iguais a 36 e 40, atribuídos aos fragmentos  $C_3^+$  e  $C_3H_4^+$  o que segue de acordo com os espectros de massa obtidos para estas energias na literatura (Holland et al. 2002, van der Hart 1997).

Poderemos verificar mais adiante que estes fragmentos serão produzidos para energias muito maiores, na faixa dos raios-X moles.

Segundo Holland (2002) o fragmento  $C_3H^+$  seria formado pela reação na qual além do íon seriam formados fragmentos neutros incluindo: uma molécula de acetileno, uma molécula de CH e dois átomos de H. O íon  $C_3H_2^+$  possui uma alta EA (23 eV, Hustrulid et al. 1938) e baixa contribuição percentual à intensidade total.

O fragmento com maior abundância relativa do grupo  $C_3$  é o íon  $C_3H_3^+$ , apresentando aumento desta abundância com o aumento de energia. Van der Hart (1997) realizou cálculos *ab initio* objetivando examinar o possível caminho de formação do íon  $C_3H_3^+$  a partir do cátion benzeno. Ele propôs um caminho de fragmentação no qual o primeiro passo inclui a isomerização do cátion benzeno para a estrutura do fulveno. A quebra do anel da estrutura do fulveno, seguida pelo fechamento do anel leva a produção do cátion cyclopropeno, e a subsequente perda do radical linear  $CH_2CCH$  resulta na formação do fragmento  $C_3H_3^+$  ciclopropenil.

A EA obtida para este íon em nosso trabalho é ligeiramente inferior a energia obtida por Holland et al. 2002. O fragmento atribuído ao íon  $C_3H_3^+$  também possui a contribuição do íon duplamente carregado  $C_6H_6^{++}$ .

#### *Grupo $C_4$ ( $m/q = 49, 50, 51, 52, 53$ )*

O grupo  $C_4$  apresenta cinco picos que são atribuídos aos íons  $C_4H^+$ ,  $C_4H_2^+$ ,  $C_4H_3^+$ ,  $C_4H_4^+$  e  $C_4H_5^+$ . Os fragmentos  $C_4H^+$  e  $C_4H_5^+$  apresentam baixíssimas intensidades nas duas energias estudadas. Os íons  $C_4H_2^+$  e  $C_4H_3^+$  apresentam um aumento substancial de suas abundâncias relativas com o aumento de energia de 21,21 eV para 34 eV. O mesmo não ocorre com o fragmento  $C_4H_4^+$  que para a energia de 34 eV apresenta menor abundância.

O pico referente ao íon  $C_4H_5^+$  é o menos intenso, sendo que sua EA prevista na literatura é 22.1 eV (Holland et al. 2002). No entanto, identificamos este fragmento no espectro de massa referente a energia incidente de 21,21 eV, o que se configura como uma nova EA para este fragmento. Holland (2002) propõe que o íon  $C_4H_5^+$  seja formado juntamente com o fragmento neutro  $C_2H$ .

### *Grupo C<sub>5</sub> (m/q = 62 e 63)*

Neste grupo foi identificado o fragmento com baixa intensidade C<sub>5</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>. De acordo com o trabalho de Holland et al. (2002) o fragmento C<sub>5</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> tem EA igual a 19.10 eV, porém este fragmento não foi detectado no espectro de massa referente a energia de 21,21 eV e sim no espectro de massa obtido com a energia incidente de 34 eV. Uma possível explicação para a não detecção deste fragmento seria a sua baixíssima intensidade. Esta conclusão esta baseada no valor percentual inferior a 0.1% para a energia de 21,21 eV obtido por Holland et al. (2002), o que corresponderia a intensidades na ordem do ruído obtidos em nossos dados.

### *Grupo C<sub>6</sub> (m/q = 73, 74, 75, 76 e 77)*

Este grupo apresenta cinco fragmentos atribuídos aos íons C<sub>6</sub>H<sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> e C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>. Destaca-se a presença do íon pai e seu grande rendimento iônico tanto na energia de 21,21 eV (cerca de 50%) quanto na energia de 34 eV (cerca de 38%), o que confirma a estabilidade da molécula benzeno frente a radiação UV. Os íons C<sub>6</sub>H<sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> apresentam pouca contribuição percentual para a energia de 34 eV e não foram detectados na energia de 21,21 eV, o que encontra-se de acordo com dados da literatura, visto que suas EA são em 29 eV (Lifshitz et al. 1969), 23.9 eV (Hustrulid et al. 1938) e 21.6 eV (Holland et al. 2002), respectivamente. Após o íon pai a maior produção iônica é a do radical fenil (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>) sendo inclusive cerca de 2 vezes a do íon C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, significando que a perda do átomo H da periferia da molécula ocorre preferencialmente do que a quebra da ligação molecular.

## **Dissociação do C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> por raios-X moles**

Foram obtidos espectros de massas com fótons nas energias 282 eV, 285 eV, 289 eV e 301 eV. Nas figuras 5.5 podemos observar os espectros de massa da molécula C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> obtidos para todas as energias estudadas. Na figura 5.6 podemos observar em detalhes o espectro de massa na energia de 289 eV. Nesta figura estão identificados o íons H<sup>+</sup> e os picos respectivos aos grupos de perda carbono: grupo C (m/q de 12 a 15),

grupo  $C_2$  (m/q de 24 a 27), grupo  $C_3$  (m/q de 36 a 39), grupo  $C_4$  (m/q de 48 a 52), grupo  $C_5$  (m/q de 60 a 64) e grupo  $C_6$  (m/q de 72 a 79). Nesta figura é possível identificar algumas modificações no comportamento dos espectros de acordo com as energias utilizadas como o aumento da produção do íon  $H^+$  e a diminuição da sobrevivência do íon pai  $C_6H_6^+$ , no grupo  $C_6$ , de acordo com o aumento da energia.

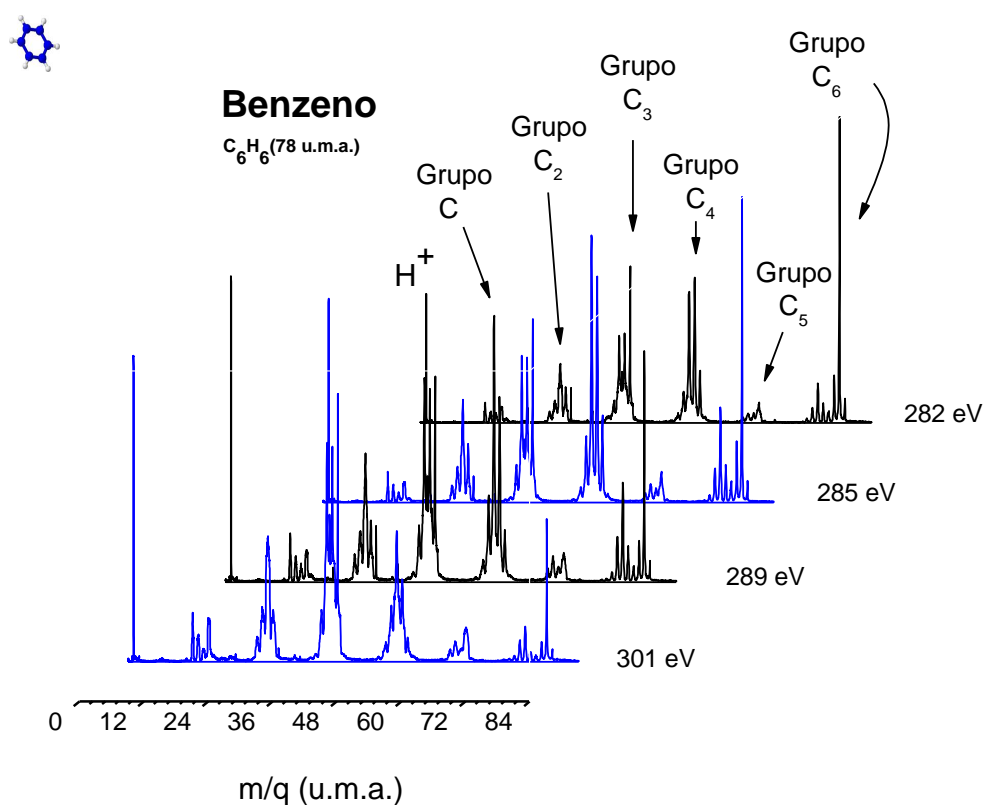


Figura 5.5 - Espectros de massas da molécula Benzeno obtidos com fótons na faixa dos raios-X moles.

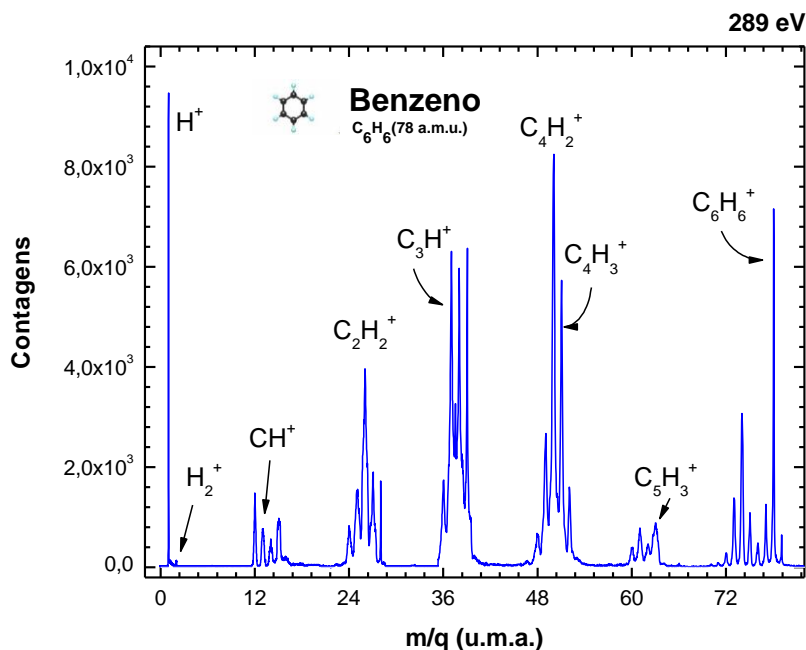


Figura 5.6 - Espectro de massas obtido pela fotodissociação da molécula benzeno por fótons de 289 eV.

O espectro de massas obtido a partir da interação com fótons na energia abaixo da ressonância  $C1s \rightarrow \pi^*$  em 285.2 eV (Rennie et al. 2000) é dominado pelos fragmentos  $H^+$ ,  $C_2H_2^+$ ,  $C_3H^+$ ,  $C_3H_2^+$ ,  $C_3H_3^+$ ,  $C_4H_2^+$ ,  $C_4H_3^+$ . O íon pai apresenta 5.4 % de sobrevivência, o que contrasta com o espectro de massa obtido com fótons de 21,21 eV, onde o íon mais abundante era o íon pai, com cerca de 50% de sobrevivência. Este resultado confirma a grande estabilidade da molécula benzeno frente fótons UV, enquanto que na faixa dos raios-X moles ela é intensamente destruída produzindo vários fragmentos, inclusive íons mais leves do grupo C e aos fragmentos mais leves do grupo  $C_6$ . Além da maior fragmentação, também se observa um aumento substancial da abundância relativa de vários íons, tais como  $H^+$ ,  $C_2H_2^+$ ,  $C_3H_2^+$ ,  $C_3H_3^+$  e  $C_4H_2^+$ .

O espectro de massas obtido devido a interação com fótons na energia da ressonância  $C1s$  apresenta fragmentação similar a observada na energia de 282 eV. No entanto, analisando a rendimento iônico de alguns fragmentos identificam-se possíveis efeitos da ressonância. Na figura 5.6 podemos observar a influência do processo de excitação seletiva na fragmentação do benzeno. Há favorecimento na produção dos íons  $H^+$ ,  $C_3H^+$ ,  $C_2H_3^+$ ,  $C_4H^+$ ,  $C_4H_2^+$ ,  $C_4H_3^+$ ,  $C_4H_4^+$ ,  $C_6H^+$ ,  $C_6H_2^+$  e  $C_6H_3^+$ , porém para os fragmentos  $C_2H_4^+$ ,  $C_4^+$ ,  $C_5H^+$  e  $C_5H_2^+$  há uma estabilização do rendimento e os demais

íons apresentam uma diminuição da abundância. A ionização do C1s tende a gerar espécies duplamente carregadas, que podem ser estáveis ou instáveis na escala de microsegundos. Este favorecimento poderia ser explicado pela produção de íons instáveis, altamente dissociativos.

Sendo a energia do segundo potencial de ionização do benzeno igual a 24 eV, espera-se que a interação com fótons em altas energias leve à produção de diversos íons duplamente carregados. Na figura 5.7 podemos observar a formação dos íons  $C^{2+}$  e  $CH^{2+}$  que produzem uma estrutura larga e parcialmente resolvida. A estrutura alargada dos picos é geralmente associada a uma elevada energia intrínseca dos íons.

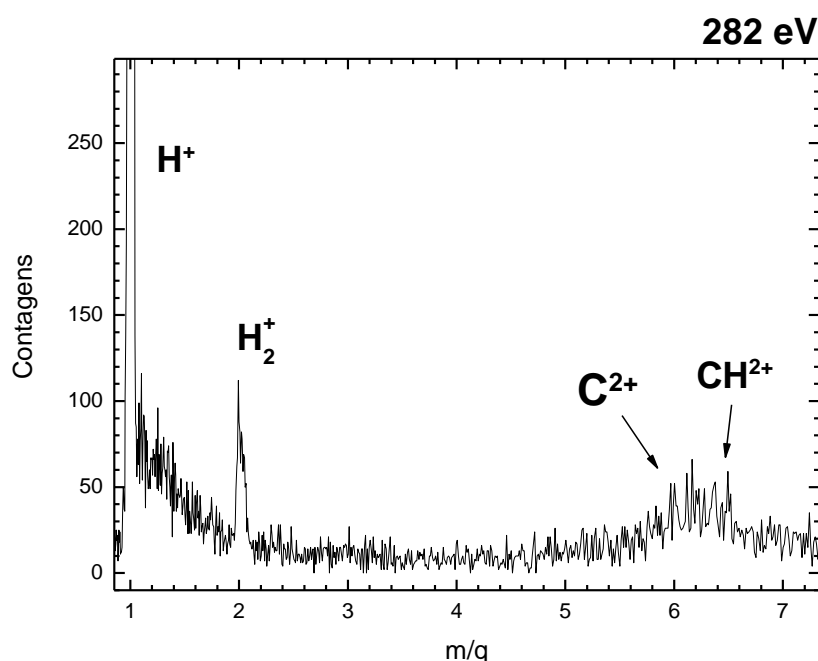


Figura 5.7 - Espectro da molécula benzeno na energia de 282 eV com destaque para a formação de íons duplamente carregados.

Também foi possível identificar espécies triplamente carregadas nos espectros de 282 eV a 301 eV. Íons de carga tripla são energeticamente possíveis. No entanto, devido à instabilidade de íons multiplamente carregados na escala de microsegundos o aparecimento destas espécies em espectros PEPICO é incomum.

Com o aumento da energia observa-se a produção de estruturas largas, comparáveis às da fragmentação induzida por fótons de energias mais baixas. O alargamento poderia ser explicado pelo mecanismo de repulsão Coulombiana associado

ao processo Auger. Esse comportamento encontra-se ilustrado na figura 5.8, onde são apresentados os espectros de massa da molécula benzeno a 282 eV e 301 eV.

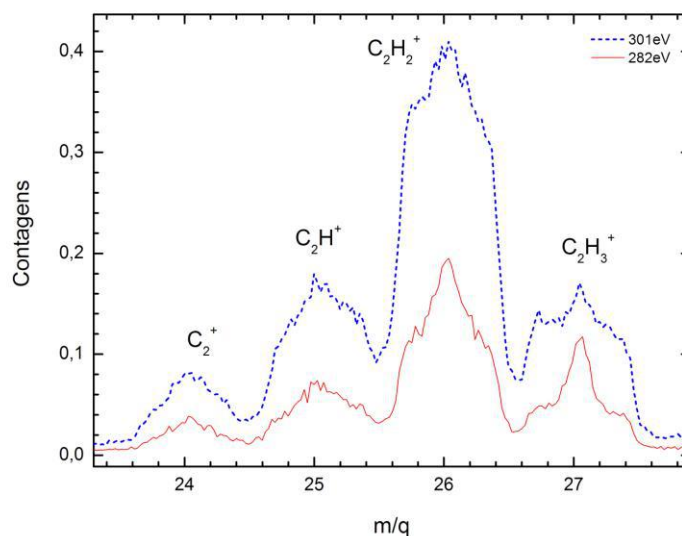


Figura 5.8 - Comparação entre os espectros PEPICO do  $C_6H_6$ , obtidos nas energias de 282 eV e 301 eV.

Simultaneamente, também se observa uma maior eficiência na fragmentação da molécula, evidenciada pela drástica diminuição da intensidade do pico molecular e o aumento da intensidade de vários fragmentos, como podemos observar na figura 5.9. O espectro é dominado por íons mais leves e pesados, não havendo preponderância em função da massa de um grupo em relação ao outro.

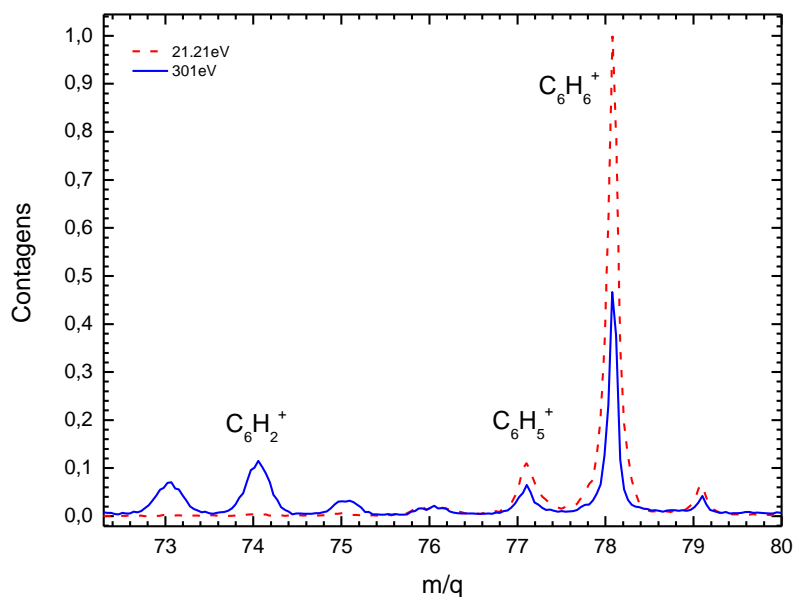


Figura 5.9 - Comparação entre os espectros PEPICO do  $C_6H_6$ , obtidos nas energias de 21,21 eV e 301 eV. Na figura destaque para o grupo  $C_6$ .

Na tabela 5.1, podemos verificar o rendimento iônico (PIY) dos fragmentos detectados com rendimento superior a 1%. Ainda na tabela 5.1, podemos também verificar a energia média liberada de cada fragmento pela fotodissociação do benzeno em função da energia do fóton. Como esperado, verifica-se que o fragmento com maior energia cinética é o íon mais leve  $H^+$ . Os demais fragmentos apresentam energias muito baixas. Fragmentos extremamente energéticos ( $U_0 > 10$  eV) não foram detectados. A figura 5.10 apresenta a produção iônica percentual dos principais fragmentos produzidos pela dissociação do benzeno em função da energia dos fótons.



Tabela 5.1 - Percentual de produção iônica (*Partial Ion Yield* – PIY) e energia cinética média dos fragmentos ( $U_0$ ), liberada pela fotodissociação do benzeno em função da energia do fóton.

Fragmentos		PIY (%) / $U_0$ (eV)					
m/q	Atribuições	21,21 eV	34 eV	282 eV	285 eV	289 eV	301 eV
1	H <sup>+</sup>	0.4/3.4	0.4 / 1.5	6.6/2.8	6.2/2.0	8.1/2.5	8.3/2.9
2	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-	-	0.1/2.4	0.1/1.4	0.1/2.3	0.1/2.6
12	C <sup>+</sup>	-	-	1.8/0.9	1.5/0.6	2.1/0.8	2.1/0.8
13	CH <sup>+</sup>	-	-	1.5/1.6	1.2/0.1	1.6/1.3	1.7/1.5
14	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-	0.5 / 0.3	1.3/1.4	0.7/1.5	1.1/1.3	0.8/1.5
15	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-	1.0 / 0.8	1.9/1.1	2.1/1.6	2.2/1.1	2.8/1.1
24	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-	-	1.4/0.9	1.3/0.7	1.7/0.8	1.6/1.0
25	C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	-	-	3.2/1.0	3.1/0.9	3.8/1.0	3.8/1.2
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.7/0.4	1.6 / 0.3	8.5/1.0	8.2/0.8	9.2/1.0	11 /1.4
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.3/0.04	1.4 / 0.1	1.9/0.2	3.3/0.5	3.4/0.7	3.6/1.0
28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.0/0.01	4.3 / 0.01	0.3/0.01	0.3/0.01	0.8/0.01	0.1/0.01
36	C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-	-	2.9/0.7	2.1/0.2	2.9/0.3	2.9/0.4
37	C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	0.3/0.1	0.7 / 0.2	8.4/0.3	7.6/0.2	8.6/0.2	11 /0.3
37.5	C <sub>3</sub> H <sup>++</sup>	-	-	1.0/0.1	2.2/0.4	1.2/0.2	0.8/0.02
38	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.7/0.2	1.2 / 0.1	11 /0.01	6.3/0.1	11 /0.02	15 /0.02
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5.0/0.1	5.5 / 0.01	5.4/0.1	4.4/0.04	3.6/0.04	2.4/0.01
40	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	0.8/0.7	0.3/0.1	0.3/0.4	0.4/0.6
48	C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	0.9/0.2	0.9/0.2	1.2/0.3	1.2/0.6
49	C <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	0.2/0.03	0.8 / 0.4	2.6/0.2	4.1/0.2	3.5/0.2	2.8/0.3
50	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.7/0.1	6.2 / 0.1	8.3/0.1	10 /0.1	10 /0.1	8.0/0.7
51	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5.9/0.1	10.3 / 0.1	7.6/0.1	8.5/0.04	4.6/0.1	3.2/0.1
52	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	12/0.03	8.2 / 0.1	2.4/0.1	2.8/0.04	1.4/0.1	1.0/0.1
53	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	2.0/0.4	1.5 / 0.3	0.8/0.5	0.7/0.5	0.5/1.0	0.4/0.7
60	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	-	-	0.5/0.2	0.5/0.1	0.6/0.2	0.5/0.2
61	C <sub>5</sub> H <sup>+</sup>	-	-	0.9/0.2	0.9/0.1	1.0/0.1	1.0/0.2
62	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-	0.5 / 0.1	0.8/0.2	0.8/0.2	0.7/0.2	0.5/0.2
63	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.5/0.1	2.0 / 0.01	1.9/0.2	1.8/0.2	1.7/0.3	2.2/0.3
72	C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	-	-	0.1/0.01	0.2/0.03	0.2/0.02	0.1/0.04
73	C <sub>6</sub> H <sup>+</sup>	-	0.3 / 0.1	0.8/0.04	1.0/0.03	1.1/0.03	0.5/0.04
74	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-	1.1 / 0.01	1.6/0.02	2.5/0.02	2.2/0.02	0.7/0.03
75	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-	0.1 / 0.01	0.7/0.02	0.9/0.01	0.7/0.02	0.2/0.03
76	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.3/0.1	2.3 / 0.1	0.5/0.04	0.6/0.03	0.3/0.03	0.1/0.04
77	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	9.7/0.02	6.7 / 0.01	1.4/0.01	1.2/0.01	0.7/0.01	0.3/0.02
78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	50/0.01	38.2 / 0.01	5.4/0.01	4.3/0.02	2.6/0.01	1.5/0.01
79	<sup>13</sup> CC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	3.5/0.01	2.8 / 0.01	0.5/0.01	0.2/0.01	0.2/0.01	0.1/0.01

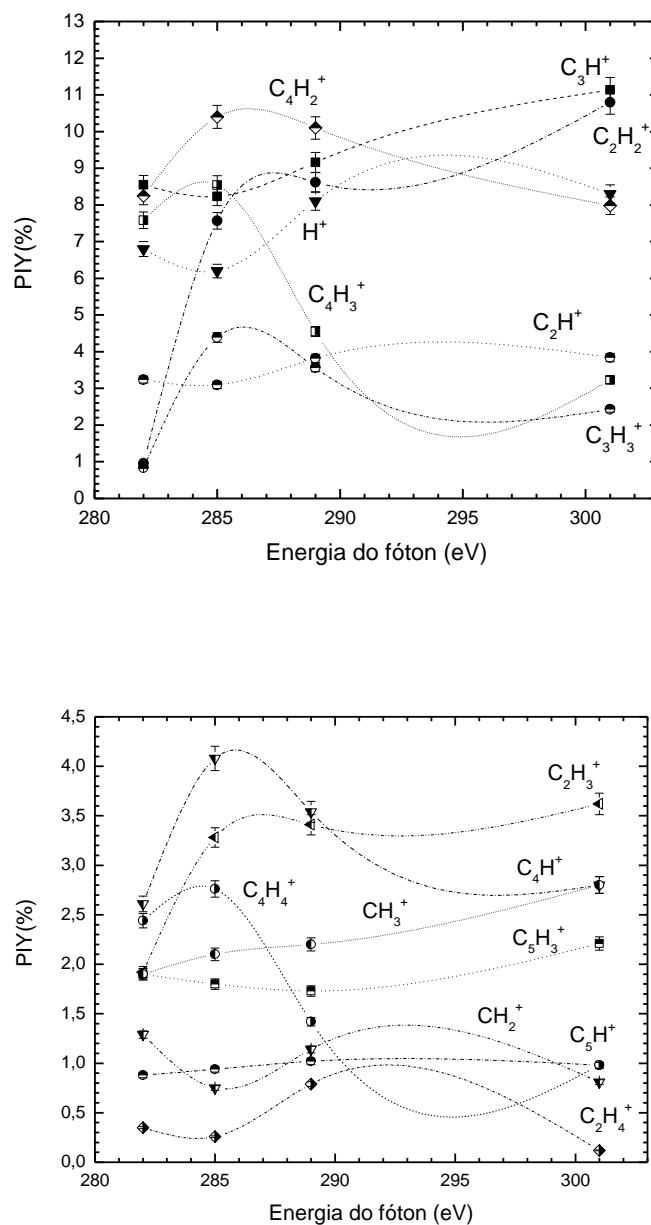


Figura 5.10 - PIY de alguns fragmentos do benzeno em função da energia dos fótons incidentes.

### Dissociação do $C_6D_6$ por UVV

Neste item será discutida a fragmentação da molécula  $C_6D_6$ . As energias dos fótons são as mesmas utilizadas para o estudo da molécula benzeno. O objetivo de

estudar o benzeno deuterado concentra-se no entendimento do comportamento desta molécula frente a faixa de radiação estudada neste trabalho (UV e raios-X) e na obtenção dos possíveis caminhos de fotodissociação. Nas figuras 5.11 e 5.12, podemos observar os espectros de massas da molécula  $C_6D_6$  nas energias de 21,21 eV e 34 eV, respectivamente. Espera-se igualmente que os fragmentos produzidos tanto na energia de 21,21 eV, quanto na energia de 34 eV, sejam gerados pela ionização simples dos elétrons de valência.

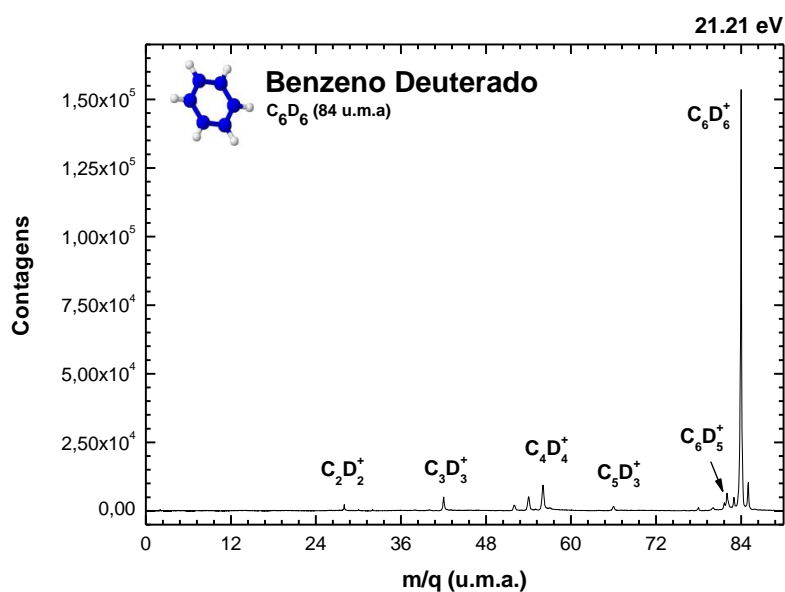


Figura 5.11 - Espectro de massas da molécula benzeno deuterado, obtido a partir da dissociação por fótons de 21,21 eV.

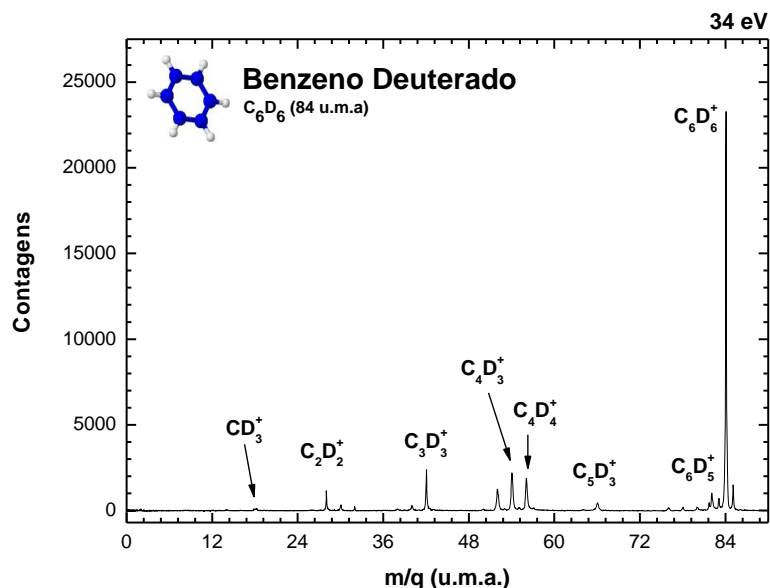


Figura 5.12 - Espectro de massas da molécula benzeno deuterado, obtido a partir da dissociação por fótons de 34 eV.

O espectro de massas obtido para a energia de 21,21 eV (figura 5.11) é bastante similar ao obtido na fotofragmentação da molécula benzeno na mesma energia. Cabe destacar, no entanto, que a diferença de massa entre o átomo de deutério ( $m/q=2$ ) e o de hidrogênio resulta em uma diferente estrutura dos picos no espectro de massa. Efeitos similares também podem ser observados para a energia de 34 eV. Em 21,21 eV há pouca fragmentação e há no espectro a predominância de fragmentos com maior relação  $m/q$ .

O espectro é dominado pelos fragmentos de cargas simples  $C_3D_3^+$ ,  $C_4D_2^+$ ,  $C_4D_3^+$ ,  $C_4D_4^+$  e  $C_6D_5^+$ . Apesar da baixa intensidade também é possível identificar os íon  $C_5D_3^+$ ,  $C_5D_4^+$  e  $D^+$ . No espectro de massa obtido na energia de 34 eV, podemos observar alterações na intensidade de alguns fragmentos, como por exemplo, o fragmento atribuído ao íon  $C_3D_3^+$ . O íon pai  $C_6D_6^+$  é predominante e possui grande intensidade em ambas as energias.

Os espectros PEPICO obtidos nas energias 21,21 eV e 34 eV também se caracterizam pela presença predominante de fragmentos simplesmente ionizados. No entanto, juntamente a estes fragmentos há a contribuição de fragmentos duplamente carregados, como no caso da molécula benzeno.

Também foi realizada a comparação do espectro dos rendimentos de cada fragmento detectado entre os obtidos com fótons na energia de 21,21 eV e os fragmentos obtidos por impacto de elétrons na energia de 70 eV (NIST chemistry webbook) como podemos visualizar na figura 5.13. O rendimento iônico relativo do íon pai frente aos fótons com energia de 21,21 eV é maior do que o rendimento obtido pelo impacto de elétrons e o espectro possui menor fragmentação. O espectro de massa do benzeno deuterado na energia de 21,21 eV apresenta o fragmento atribuído ao íon  $D^+$ , que não é detectado no espectro de massa obtido por impacto de elétrons.

Assim como na molécula benzeno, também podemos identificar a semelhança do espectro PEPICO obtido na energia de 21,21 eV comparando com o espectro por impacto de elétrons de 70 eV (NIST Chemistry Webbook). Os apontamentos realizados até o momento evidenciam comportamento semelhante dos espectros de massa do benzeno deuterado aos espectros de massa do benzeno. Adiante segue descrita uma comparação mais detalhada da fragmentação entre o composto deuterado e a molécula benzeno.

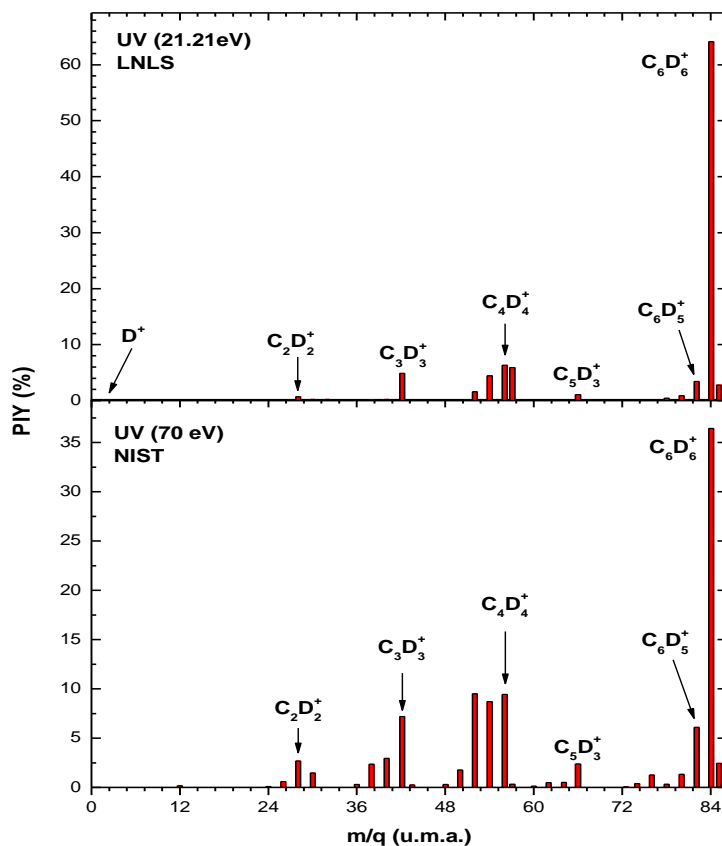


Figura 5.13 - Comparação do espectro dos rendimentos de cada fragmento detectado entre os obtidos com fótons na energia de 21,21 eV e os fragmentos obtidos por impacto de elétrons na energia de 70 eV (NIST chemistry webbook).

### *D e grupo C*

O íon D<sup>+</sup> apresenta baixo percentual de produção iônica em ambas as energias estudadas. Seu rendimento é inferior ao rendimento iônico do íon H<sup>+</sup> obtido na fragmentação do benzeno. A energia cinética do íon H<sup>+</sup> é um pouco maior do que a energia cinética liberada pelo íon D<sup>+</sup>, como esperado.

A abundância relativa do íon D<sup>+</sup> indica um aumento mínimo considerando as energias de valência aqui estudadas (21,21 eV e 34 eV), assim como ocorreu com o íon

$H^+$ . Este fragmento não se caracteriza como um canal preferencial devido a sua baixa contribuição percentual.

Na energia de 21,21 eV, os fragmentos mais leves do grupo C não são observados. Assim como na fragmentação da molécula benzeno, em 34 eV, identificamos os picos referentes as  $m/q$  iguais a 14, 16 e 18. Indicando uma possível maior fragmentação da molécula com o aumento da energia incidente. O pico referente à  $m/q$  igual a 14 é atribuído ao fragmento  $CD^+$  e os picos referentes às  $m/q$  iguais a 16 e 18 podem ser atribuídos aos fragmentos  $CD_2^+$  e  $CD_3^+$ .

*Grupo  $C_2$  ( $m/q = 28, 30$  e  $32$ )*

Este grupo apresenta o mesmo número de fragmentos obtidos na fragmentação do benzeno, porém os rendimentos iônicos dos íons  $C_2H_2^+$ ,  $C_2H_3^+$  e  $C_2H_4^+$  são maiores do que os rendimentos iônicos de seus respectivos isótopos. O íon  $C_2H_4^+$  tem rendimento iônico cerca de dez vezes maior que o  $C_2D_4^+$ . O maior rendimento iônico deste grupo corresponde ao fragmento  $C_2D_2^+$ , seguido do fragmento  $C_2D_3^+$ . O fragmento  $C_2D_4^+$  tem o menor rendimento iônico do grupo, contrariamente ao seu isótopo  $C_2H_4^+$  na fragmentação do benzeno.

*Grupo  $C_3$  ( $m/q = 38, 40$  e  $42$ )*

Neste grupo a fragmentação obtida também se mantém similar à obtida na fragmentação obtida da molécula benzeno. Os fragmentos de  $m/q$  iguais a 38, 40 e 42 são atribuídos aos fragmentos  $C_3D^+$ ,  $C_3D_2^+$  e  $C_3D_3^+$ , respectivamente. O rendimento iônico obtido para cada um desses fragmentos, com exceção do  $C_3D_3^+$  é menor do que o obtido pelos íons  $C_3H^+$  e  $C_3H_2^+$ . O fragmento com maior abundância relativa do grupo  $C_3$  é o íon  $C_3D_3^+$ , apresentando aumento desta abundância com o aumento de energia.

*Grupo  $C_4$  ( $m/q = 52, 54$  e  $56$ )*

No grupo  $C_4$  os picos são atribuídos aos íons  $C_4D_2^+$ ,  $C_4D_3^+$  e  $C_4D_4^+$ . O íon  $C_4D^+$  foi detectado na energia de 34 eV e o íon  $C_4D_5^+$  não foi detectado. Os íons  $C_4D_2^+$  e  $C_4D_3^+$  apresentam um aumento substancial de suas abundâncias relativas com o

aumento de energia de 21,21 eV para 34 eV. O íon  $C_4D_4^+$  também sofre um aumento de seu rendimento iônico com o aumento da energia.

#### *Grupo $C_5$ ( $m/q = 63$ )*

Neste grupo foram identificados os fragmentos  $C_5D_2^+$  e  $C_5D_3^+$ , ambos com baixa intensidade. Apesar do aumento de seu rendimento iônico com o aumento da energia para 34 eV, este íon não se configura como um dos principais caminhos de fotodissociação da molécula  $C_6D_6$ .

#### *Grupo $C_6$ ( $m/q = 76, 78, 80, 82, 83, 84$ e $85$ )*

Os fragmentos de  $m/q$  iguais a 76, 78, 80, 82, 83, 84 e 85 são atribuídos aos íons  $C_6D_2^+$ ,  $C_6D_3^+$ ,  $C_6D_4^+$ ,  $C_6D_5^+$ ,  $C_6D_6^+$  e  $^{13}CC_5D_6^+$ . Destaca-se a grande contribuição percentual do íon pai  $C_6D_6^+$  tanto na energia de 21,21 eV (cerca de 64%) quanto na energia de 34 eV (cerca de 42%), o que significa que esta molécula é mais estável frente a radiação UV do que a molécula benzeno. Os íons  $C_6D_2^+$ ,  $C_6D_3^+$  e  $C_6D_4^+$  apresentam pouca contribuição percentual para a energia de 34 eV, sendo que o primeiro não foi detectado na energia de 21,21 eV. Após o íon pai a maior produção iônica é a do radical  $C_6D_5^+$ .

### **Dissociação do $C_6D_6$ por raios-X moles**

Foram obtidos espectros de massas com fótons nas energias 280 eV, 288 eV, 291 eV e 301 eV. Nas figuras 5.14 e 5.15 podemos observar os espectros de massa da molécula  $C_6D_6$ . Nesta figura estão identificados o íons  $D^+$  e os picos respectivos aos grupos de perda carbono: grupo C ( $m/q$  de 12 a 18), grupo  $C_2$  ( $m/q$  de 24 a 32), grupo  $C_3$  ( $m/q$  de 36 a 42), grupo  $C_4$  ( $m/q$  de 48 a 56), grupo  $C_5$  ( $m/q$  de 60 a 66) e grupo  $C_6$  ( $m/q$  de 72 a 85).



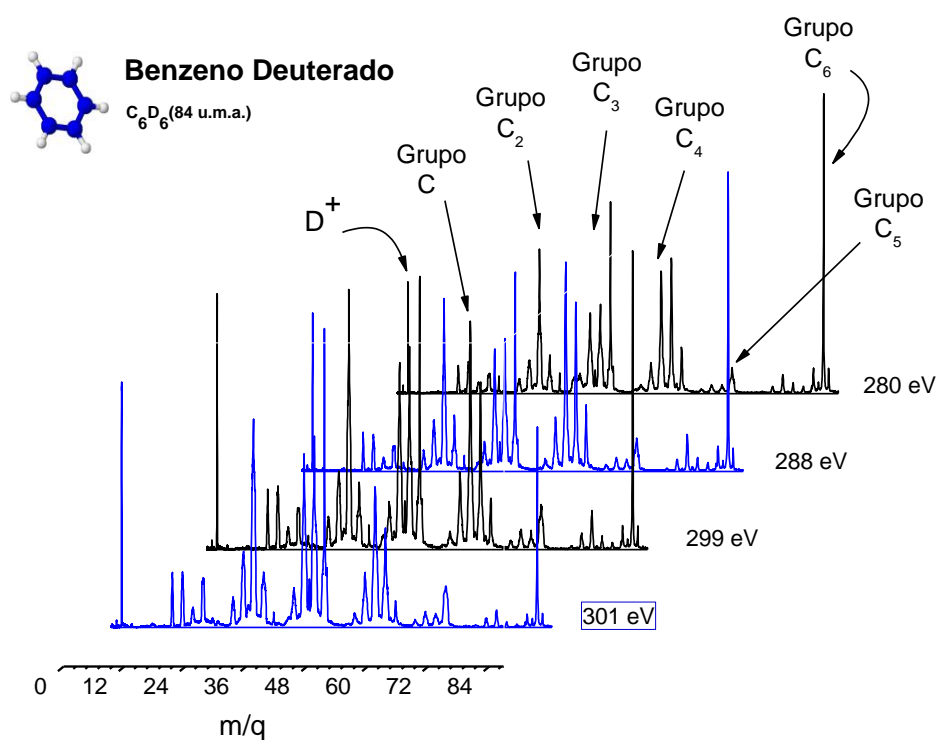


Figura 5.14 - Espectros de massa da molécula Benzeno deuterado, obtidos com fótons na faixa dos raios-X moles.

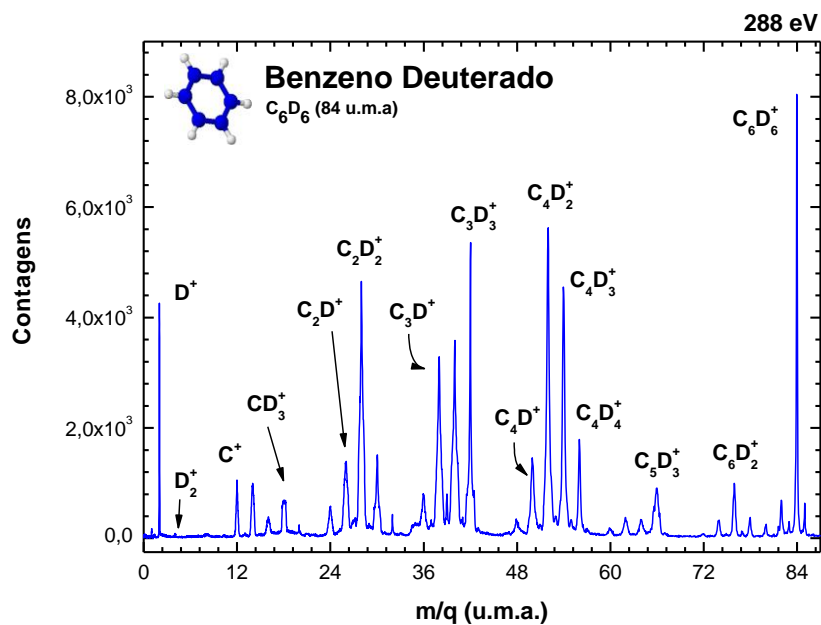


Figura 5.15 - Espectro de massa da molécula benzeno deuterado obtido pela fotodissociação por fótons de 288 eV.

O espectro de massa obtido a partir da interação com fótons na energia de 280 eV é dominado pelos fragmentos  $D^+$ ,  $C_2D_2^+$ ,  $C_3D^+$ ,  $C_3D_2^+$ ,  $C_4D_2^+$ ,  $C_4D_3^+$ . O íon pai apresenta ~5.6 % de sobrevivência, o que contrasta com o espectro de massa obtido com fótons de 21,21 eV, onde o íon mais abundante era o íon pai, com cerca de 64% de sobrevivência. Este resultado evidencia que o  $C_6D_6$  é resistente frente à energia UV, porém intensamente destruído na faixa dos raios-X moles, produzindo vários fragmentos. Além da maior fragmentação, também se observa fragmentos atribuídos a íons multiplamente carregados.

O espectro de massa obtida devido a interação com fótons na energia de ressonância C1s, 288 eV, apresenta fragmentação similar a observada na energia de 282 eV. Também na fragmentação do benzeno deuterado podemos observar efeitos da ressonância sobre a produção de vários fragmentos. Há favorecimento na produção dos íons  $D^+$ ,  $C_2D^+$ ,  $C_2D_2^+$ ,  $C_2D_3^+$ ,  $C_3D^+$ ,  $C_3D_2^+$ ,  $C_4D^+$ ,  $C_4D_2^+$ ,  $C_4D_3^+$ ,  $C_4D_4^+$ ,  $C_5D_2^+$ ,  $C_5D_3^+$ ,  $C_6D^+$ ,  $C_6D_2^+$  e  $C_6D_3^+$ . Este favorecimento poderia ser explicado pela produção de íons instáveis, altamente dissociativos.

Com o aumento da energia observa-se a produção de estruturas bem largas, comparada a fragmentação induzida por fótons de energias mais baixas, assim como pode ser observado na fragmentação do benzeno. Assim como na fragmentação do benzeno, se observa uma maior eficiência na fragmentação da molécula, evidenciada pela drástica diminuição da intensidade do pico molecular e o aumento da intensidade de vários fragmentos. Com o aumento da energia dos fótons incidentes na amostra, o pico pai sofre uma diminuição de sua produção como é esperado, com sobrevivência final igual a 1,8%, pouco maior que o rendimento iônico do benzeno para a mesma energia.

Comparando o espectro obtidos com fótons na faixa do ultra violeta e fótons na faixa dos raios-X podemos identificar claramente como esperado, uma estrutura mais rica de fragmentos. Os fragmentos mais leves agora podem ser melhor visualizados e o espectro é dominado por íons leves e pesados, não havendo preponderância em função da massa de um grupo em relação ao outro, com a contribuição de diversos fragmentos duplamente carregados.

Na tabela 5.2 estão registrados os fragmentos identificados da molécula benzeno deuterado, a energia média liberada de cada fragmento pela fotodissociação em função da energia do fóton e a produção iônica (PIY) de cada um dos fragmentos detectados com rendimento superior a 1%. A figura 5.16 apresenta a produção iônica percentual

dos principais fragmentos produzidos pela dissociação do benzeno deuterado em função da energia dos fótons. Também para esta molécula verifica-se que o fragmento com maior energia cinética é o íon mais leve  $D^+$  e fragmentos extremamente energéticos ( $U_0 > 10$  eV) não foram detectados.

Tabela 5.2 Percentual de produção iônica (*Partial Ion Yield* – PIY) e energia cinética média  $U_0$  liberada pela fotodissociação do benzeno deuterado em função da energia do fóton.

Fragmentos		PIY (%) / $U_0$ (eV)					
m/q	Atribuições	21,21 eV	34 eV	280 eV	288 eV	291 eV	301 eV
2	$D^+$	0.16 / 2.09	0.63 / 3.49	5.83 / 2.62	6.00 / 2.24	6.75 / 2.86	7.41 / 2.77
4	$D_2^+$	--	--	0.08 / 2.01	0.08 / 1.26	0.12 / 1.73	0.13 / 2.20
12	$C^+$	--	--	2.20 / 1.15	2.00 / 0.75	2.19 / 0.96	2.16 / 1.04
14	$CD^+$	--	0.28 / 1.00	2.89 / 1.49	2.47 / 1.19	3.06 / 1.38	3.04 / 1.52
16	$CD_2^+$	--	0.08 / 0.30	1.22 / 1.89	1.04 / 1.58	1.22 / 1.79	1.30 / 2.04
18	$CD_3^+$	--	3.30 / 1.38	2.60 / 1.36	0.82 / 1.59	3.16 / 1.45	3.84 / 1.46
20	$CD_4^+$	--	--	1.22 / 0.14	0.10 / 0.14	1.03 / 0.56	1.18 / 1.09
24	$C_2^+$	--	--	1.26 / 0.96	1.18 / 0.66	1.75 / 1.10	2.08 / 1.36
26	$C_2D^+$	--	--	3.95 / 1.23	4.25 / 0.99	4.76 / 1.20	5.08 / 1.29
28	$C_2D_2^+$	0.68 / 0.02	3.30 / 0.09	9.94 / 0.81	10.4 / 0.72	13.0 / 0.89	12.6 / 1.13
30	$C_2D_3^+$	0.20 / 0.04	1.55 / 0.11	2.83 / 0.21	2.86 / 0.35	3.48 / 1.09	4.66 / 1.49
32	$C_2D_4^+$	0.19 / 0.02	0.36 / 0.01	0.18 / 0.01	0.14 / 0.02	0.29 / 0.11	0.13 / 0.05
36	$C_3^+$	--	--	1.85 / 0.66	1.66 / 0.37	2.08 / 0.53	1.45 / 0.51
38	$C_3D^+$	0.06 / 0.03	0.32 / 0.07	6.91 / 0.64	8.19 / 0.45	8.34 / 0.59	9.05 / 0.72
40	$C_3D_2^+$	0.19 / 0.05	0.94 / 0.07	6.61 / 1.61	8.27 / 0.41	9.33 / 0.65	9.41 / 1.39
42	$C_3D_3^+$	4.85 / 0.29	7.39 / 0.09	6.93 / 0.52	5.99 / 0.09	6.49 / 0.85	6.99 / 0.78
48	$C_4^+$	--	--	0.54 / 0.28	0.41 / 0.23	0.83 / 0.58	0.33 / 0.22
50	$C_4D^+$	--	0.27 / 0.06	2.22 / 0.36	2.82 / 0.20	2.91 / 0.28	2.76 / 0.43
52	$C_4D_2^+$	1.58 / 0.06	6.50 / 0.09	7.40 / 0.42	8.99 / 0.13	7.63 / 0.19	7.42 / 0.39
54	$C_4D_3^+$	4.42 / 0.06	10.2 / 0.06	6.57 / 1.02	7.32 / 0.12	4.46 / 0.05	3.97 / 0.73
56	$C_4D_4^+$	6.30 / 0.05	8.85 / 0.11	2.11 / 0.59	2.84 / 0.12	1.03 / 0.07	0.66 / 0.09
60	$C_5^+$	--	--	0.57 / 0.30	0.63 / 0.54	0.23 / 0.15	0.19 / 0.16
62	$C_5D^+$	--	--	0.85 / 0.31	0.96 / 0.29	0.56 / 0.16	0.54 / 0.21
64	$C_5D_2^+$	--	0.39 / 0.09	0.80 / 0.27	0.94 / 0.36	0.38 / 0.21	0.75 / 0.45
66	$C_5D_3^+$	1.03 / 0.04	2.24 / 0.04	2.33 / 0.72	2.40 / 0.28	1.98 / 0.28	2.31 / 0.33
72	$C_6^+$	--	--	0.62 / 0.05	0.06 / 0.07	0.16 / 0.35	0.06 / 0.17
74	$C_6D^+$	--	--	0.32 / 0.06	0.33 / 0.04	0.37 / 0.05	0.21 / 0.06
76	$C_6D_2^+$	--	0.63 / 0.01	0.66 / 0.02	0.96 / 0.04	0.73 / 0.04	0.36 / 0.05

78	$C_6D_3^+$	0.39 / 0.01	0.51 / 0.01	0.26 / 0.01	0.27 / 0.03	0.22 / 0.03	0.08 / 0.03
80	$C_6D_4^+$	0.90 / 0.04	0.50 / 0.02	0.19 / 0.16	0.16 / 0.02	0.14 / 0.06	0.04 / 0.03
82	$C_6D_5^+$	3.43 / 0.01	2.49 / 0.01	0.45 / 0.01	0.50 / 0.01	0.26 / 0.01	0.13 / 0.01
84	$C_6D_6^+$	64.1 / 0.01	42.7 / 0.02	5.57 / 0.01	3.96 / 0.01	2.60 / 0.02	1.77 / 0.01
85	$^{13}C^{12}C_5D_6^+$	2.77 / 0.01	2.01 / 0.01	0.24 / 0.01	0.18 / 0.01	0.24 / 0.01	0.07 / 0.01

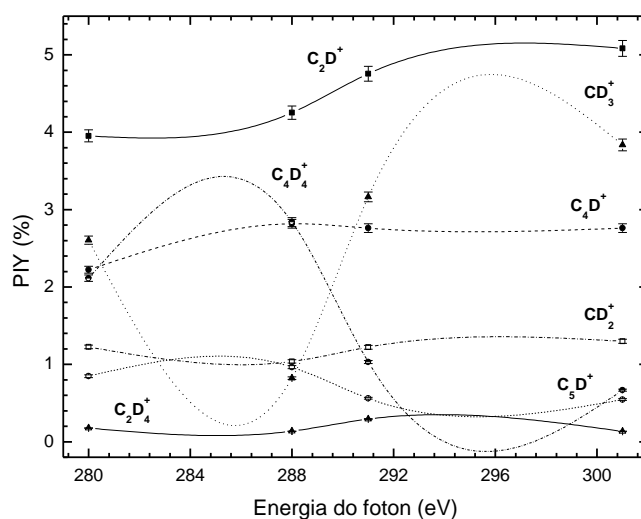
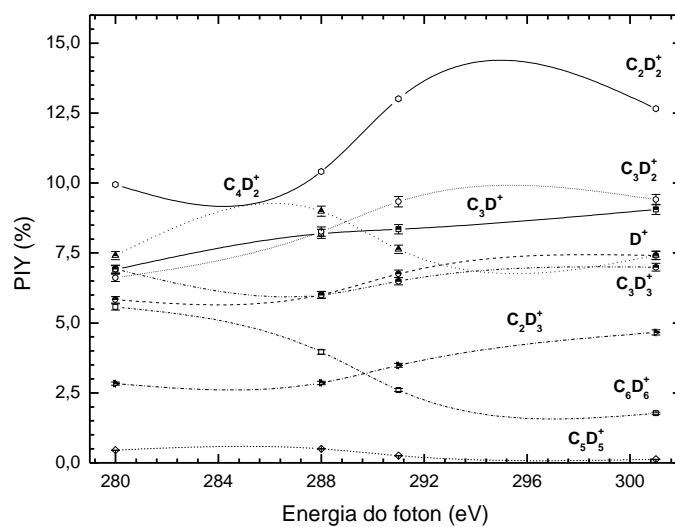


Figura 5.16 - PIY de alguns fragmentos do benzeno deuterado em função da energia dos fótons incidentes.

### 5.1.2 Análise dos resultados obtidos através da Técnica PE2PICO e PE3PICO

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais provenientes da técnica de multicoincidência elétron-íon PE2PICO e PE3PICO, na faixa de energia dos raios-X moles compreendendo a ressonância C1s, empregada no estudo das moléculas  $C_6H_6$  e  $C_6D_6$ . A partir das técnicas PE2PICO e PE3PICO foi possível identificar vários mecanismos de dissociação de íons moleculares altamente excitados.

#### Multi-ionização do $C_6H_6$

A figura 5.17 ilustra um espectro PE2PICO do benzeno na energia de 285 eV. Neste espectro podemos observar a coincidência de alguns íons. Na tabela 5.3 estão registrados os rendimentos iônicos obtidos para os pares de íons em coincidência, e a energia cinética  $U_0$  liberada por cada fragmento para cada uma das energias dos fótons utilizada no presente trabalho. Somente coincidências com rendimentos superiores a 1% foram registradas. O erro experimental estimado foi inferior a 10%.

A coincidência dos íons  $C_2H_2^+$  e  $C_4H_2^+$  possui o maior percentual de produção iônico na faixa de energia estudada (~9.4%), seguida das coincidências  $CH_3^+-C_5H_3^+$  e  $C_3H^+-C_3H_2^+$ . A presença da coincidência  $H^+-C^+$  no espectro PE2PICO confirma o processo de completa atomização da molécula na faixa de energia estudada. Também foi observada a coincidência  $H^+-H_2^+$ , que configura um resultado interessante, apesar da baixa intensidade, pois o íon  $H_2^+$  é o resultado de uma reação de rearranjo.

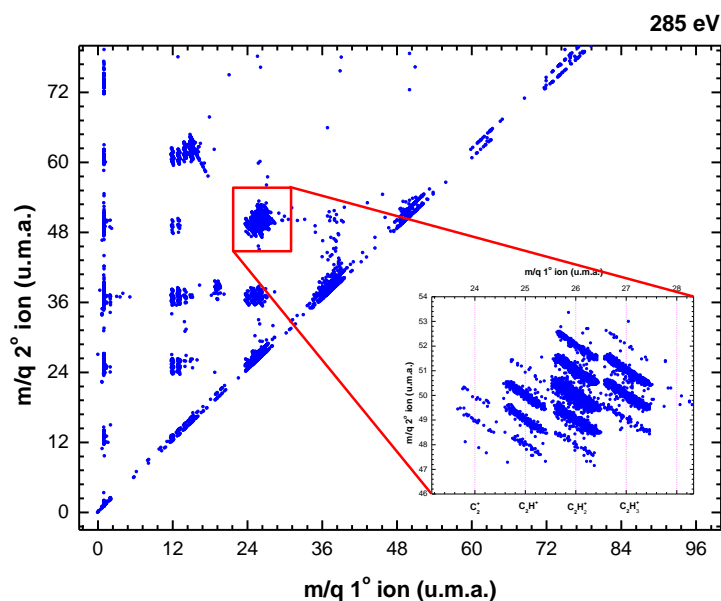


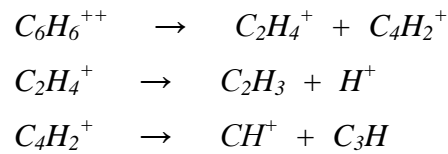
Figura 5.17 - Espectro PE2PICO do benzeno na energia de 285 eV com destaque para algumas coincidências.

Tabela 5.3 Percentual de produção iônica dos principais fragmentos em coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield – PDCY), e a energia cinética média  $U_0$  liberada por cada fragmento em coincidência dupla em função da energia do fóton.

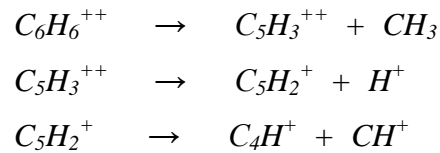
Coincidências		PDCY (%) / $U_0$ do 1° Íon (eV) // $U_0$ do 2° Íon (eV)											
1° Ion	2° Ion	282 eV			285 eV			289 eV			301 eV		
H <sup>+</sup>	C <sup>+</sup>	2.94	6.57	0.27	2.27	4.21	0.35	2.75	6.57	0.55	2.27	7.95	0.55
H <sup>+</sup>	CH <sup>+</sup>	1.22	5.32	2.25	0.91	5.32	0.73	1.07	6.57	1.00	1.00	6.57	1.65
H <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.90	7.95	1.10	1.60	4.21	0.40	2.01	7.95	0.62	1.65	7.95	0.80
H <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	2.06	4.21	1.06	1.62	4.20	0.60	1.93	6.57	0.68	1.73	6.57	1.40
H <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.76	5.32	2.29	1.43	4.21	0.65	1.62	5.32	0.31	1.60	6.57	1.59
H <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	5.15	5.32	0.46	4.48	4.20	0.18	4.72	6.57	0.30	4.42	10.3	0.53
H <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.33	5.32	0.45	1.89	4.20	0.29	2.01	4.21	0.34	2.03	6.57	0.21
H <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	1.88	4.21	0.14	1.74	4.21	0.16	1.88	5.32	0.11	1.69	4.21	0.16
H <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.49	4.21	0.09	2.30	4.21	0.11	2.48	4.21	0.09	2.66	4.21	0.13
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5.49	2.54	0.51	5.52	2.54	0.60	5.09	2.33	0.56	5.05	2.54	0.60
C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.67	2.88	3.87	1.40	1.66	3.87	1.56	2.23	2.45	1.43	3.43	3.87
C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.59	3.06	1.62	1.65	2.38	1.62	1.66	3.43	3.00	1.57	2.38	1.62
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.19	3.87	3.00	0.99	3.87	3.00	1.06	3.87	3.00	1.14	3.87	3.00
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	1.31	2.77	0.79	1.09	2.14	0.95	1.21	2.45	1.50	1.18	3.48	1.61
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	2.39	1.35	0.15	2.38	1.59	0.11	2.30	1.59	0.11	2.23	1.59	0.91
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	9.45	2.45	1.62	9.47	2.45	1.62	8.79	2.45	1.62	9.75	2.45	1.62
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.78	1.72	0.95	3.72	1.72	0.95	3.08	1.86	0.95	3.30	1.86	0.95
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4.54	2.06	1.62	3.63	2.36	1.62	3.54	2.51	1.62	4.25	2.36	1.62
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.83	1.66	0.95	2.50	1.66	0.95	2.44	1.66	0.95	2.74	1.66	0.95

$C_3H^+$	$C_6H_3^{++}$	1.57	1.61	0.21	1.67	0.12	0.21	1.60	1.61	0.21	1.56	0.06	0.21
$C_3H^+$	$C_3H_2^+$	5.00	1.61	0.92	4.94	0.95	1.09	4.72	1.61	1.37	4.80	1.61	1.00
$C_3H^+$	$C_3H_3^+$	2.21	1.61	0.82	2.03	1.61	1.74	1.98	1.61	1.74	2.06	1.61	1.74
$C_6H_3^{++}$	$C_3H_2^+$	2.16	0.00	0.04	1.84	0.07	0.06	1.95	0.03	0.09	2.10	0.03	0.09
$C_3H_2^+$	$C_3H_3^+$	-	-	-	4.14	1.78	1.06	3.64	1.78	0.98	3.71	1.78	1.15

De acordo com o descrito no capítulo 4, o caminho de dissociação molecular pode ser determinado a partir da comparação entre os valores das inclinações teóricas ( $\alpha_T$ ) e experimentais ( $\alpha_E$ ) das coincidências dos espectros PE2PICO. No caso da dissociação da molécula  $C_6H_6^{++}$ , com a liberação dos íons  $H^+$  e  $CH^+$ , verificou-se dois mecanismos de dissociação. Até a energia de ressonância o mecanismo é o decaimento secundário em competição, com  $\alpha_T = -0,284$  e  $\alpha_E = -0,270$ :

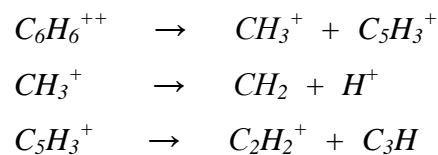


Acima da energia de ressonância o mecanismo de dissociação foi o decaimento secundário após separação atrasada de cargas dado por:

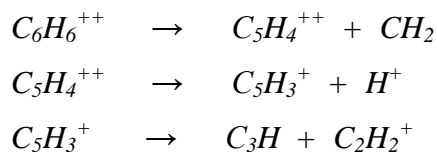


A inclinação teórica da figura de coincidência para este mecanismo é igual a  $\alpha_T = -0,201$  e os valores experimentais para os fótons até 285eV e após a energia de ressonância são iguais a  $\alpha_E = -0,194$  e  $\alpha_E = -0,201$ , respectivamente.

A liberação dos íons  $H^+$  e  $C_2H_2^+$  também envolve mecanismos diferentes dependendo da energia incidente dos fótons. Para a energia de fótons igual a 282 eV, menor que a energia de ressonância, o mecanismo foi o decaimento secundário em competição, com  $\alpha_T = -0,456$  e  $\alpha_E = -0,442$ :



Para a energia de fótons acima da energia de ressonância o mecanismo foi o decaimento secundário após separação atrasada de cargas com  $\alpha_T = -0,387$  e  $\alpha_E = -0,403$ :



A obtenção de mecanismos de dissociação diferenciados em função da energia dos fótons incidentes é um resultado esperado, pois com o aumento a variação da energia do fóton pode ocorrer mudanças na inclinação da figura de coincidência do espectro PE2PICO (Simon et al. 1993).

### Multi-ionização do $C_6D_6$

A figura 5.18 ilustra um espectro PE2PICO do benzeno deuterado na energia de 288 eV. Na tabela 5.4 estão registrados os rendimentos iônicos obtidos para os pares de íons em coincidência e a energia cinética  $U_0$  liberada por cada fragmento para cada uma das energias dos fótons utilizada no presente trabalho. Somente coincidências com rendimentos superiores a 1% foram registradas. O erro experimental estimado foi inferior a 10%.

A coincidência dos íons  $C_2D_2^+$  e  $C_4D_2^+$  possui o maior percentual de produção iônico na faixa de energia estudada (~6%), seguida das coincidências  $CD_3^+$ - $C_5D_3^+$  e  $C_3D^+$ - $C_3D_2^+$ . Comparando as coincidências obtidas, verifica-se que estas são similares às obtidas pelo benzeno, com a substituição do H por seu isótopo D. Assim como no espectro PE2PICO do benzeno identifica-se a presença da coincidência que confirma o processo de completa atomização da molécula na faixa de energia estudada, no caso  $D^+$  e  $C^+$ .



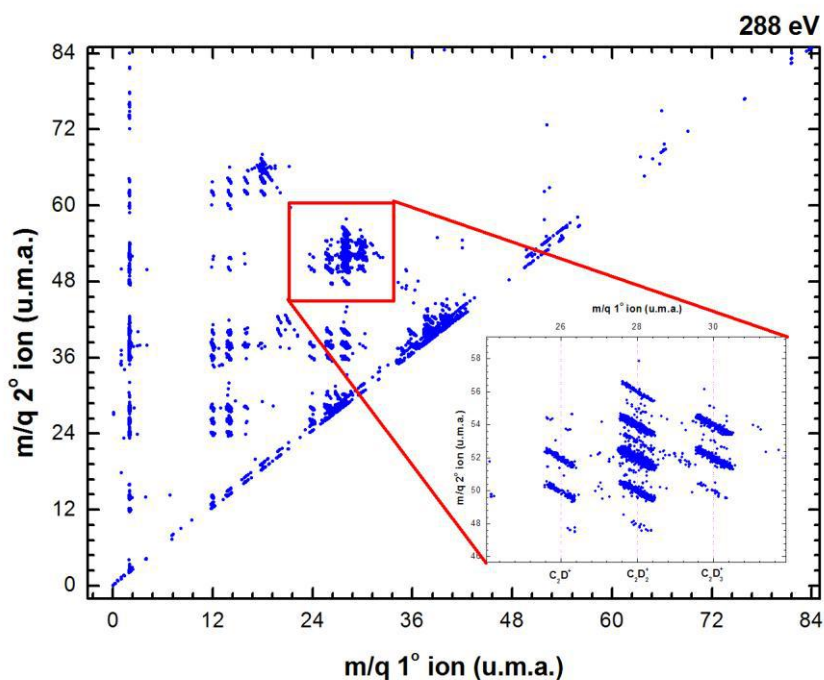


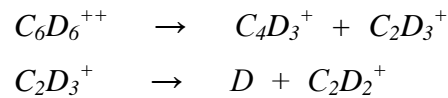
Figura 5.18 - Espectro PE2PICO do benzeno deuterado na energia de 288 eV com destaque para algumas coincidências.

Tabela 5.4 - Percentual de produção iônica dos principais fragmentos em coincidência dupla (Partial Double Coincidence Yield – PDCY), e a energia cinética média  $U_0$  liberada por cada fragmento em coincidência dupla em função da energia do fóton.

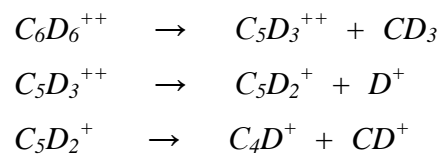
Coincidências		PDCY (%) / $U_0$ do 1° Íon (eV) / / $U_0$ do 2° Íon (eV)											
1° Ion	2° Ion	280 eV			288 eV			291 eV			301 eV		
D <sup>+</sup>	C <sup>+</sup>	1.93	7.42	0.67	1.84	5.58	0.93	1.95	7.42	0.67	1.85	8.45	0.93
D <sup>+</sup>	CD <sup>+</sup>	1.29	6.47	1.53	1.23	5.58	1.89	1.28	6.47	1.71	1.26	6.47	1.89
D <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.41	7.42	0.47	1.40	5.58	0.80	1.46	6.47	0.89	1.36	7.42	0.71
D <sup>+</sup>	CD <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.70	5.58	1.23	1.75	4.75	0.50	1.78	6.47	1.59	1.71	6.47	1.59
D <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.47	5.58	1.36	1.57	4.75	0.77	1.58	5.58	0.85	1.58	6.47	1.36
D <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.62	6.47	0.47	1.61	5.58	0.27	1.68	6.47	0.36	1.58	5.58	0.36
D <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> D <sup>+</sup>	2.96	4.75	0.34	3.00	4.75	0.34	3.05	5.58	0.34	3.05	6.47	0.39
D <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.57	4.75	0.66	1.54	4.75	0.42	1.56	4.75	0.60	1.60	4.75	1.12
D <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> D <sup>+</sup>	1.10	4.75	0.22	1.19	3.99	0.13	1.11	3.99	0.19	1.11	3.99	0.26
D <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.50	3.99	0.13	1.56	4.75	0.22	1.51	3.30	0.18	1.65	3.99	0.18
CD <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.03	2.29	1.99	1.06	2.72	1.85	1.03	2.95	2.90	1.06	2.95	2.57
CD <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> D <sup>+</sup>	1.07	2.72	0.84	1.14	1.89	0.63	1.11	2.72	0.84	1.10	3.19	1.18
CD <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> D <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.68	2.29	0.63	4.41	2.11	0.68	3.82	2.29	0.63	4.18	2.48	0.63
CD <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.92	2.45	2.73	1.99	1.59	1.99	1.92	2.29	2.27	1.99	2.14	3.06
C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> D <sup>+</sup>	1.42	2.27	1.37	1.41	2.13	1.37	1.36	2.73	1.27	1.39	3.41	1.68
C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> D <sup>+</sup>	1.69	2.42	1.27	1.98	2.27	1.19	1.81	2.42	1.27	1.90	2.57	1.36
C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	5.59	2.42	1.22	6.25	2.27	1.15	5.75	2.42	1.15	6.37	2.42	1.30
C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> D <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.41	2.13	1.34	2.78	2.27	1.18	2.44	1.99	1.25	2.71	2.13	1.18

$C_2D_3^+$	$C_4D_2^+$	1.97	2.12	1.30	2.23	2.12	1.22	2.16	2.12	1.30	2.44	2.40	1.30
$C_2D_3^+$	$C_4D_3^+$	2.13	1.99	1.25	2.19	2.12	1.18	2.21	2.26	1.25	2.44	2.40	1.34
$C_3D^+$	$C_3D_2^+$	3.66	1.78	1.91	4.20	1.78	1.69	3.80	1.78	1.69	4.03	1.90	1.91
$C_3D^+$	$C_3D_3^+$	0.97	1.90	1.82	1.03	1.57	1.92	0.97	1.90	1.82	1.06	1.78	1.92
$C_3D_2^+$	$C_3D_3^+$	3.39	1.80	1.82	3.74	1.80	1.71	3.31	1.91	1.92	3.42	1.91	1.82

A partir da comparação entre os valores das inclinações teóricas e experimentais das coincidências dos espectros PE2PICO obtivemos os caminhos de dissociação molecular. No caso da dissociação da molécula  $C_6D_6^{++}$ , com a liberação dos íons  $C_2D_2^+$  e  $C_4D_3^+$ , verificou-se o mesmo mecanismo de dissociação em todas as energias estudadas, com  $\alpha_T = -0,917$  e  $\alpha_E = -0,933$ :



O mecanismo de dissociação associado a liberação dos íons  $D^+$  e  $CD^+$  na faixa de energia estudada foi o decaimento secundário após separação atrasada de cargas. No entanto, apesar do mecanismo preferencial ser o mesmo em todas as energias, este envolveu diferentes fragmentos intermediários em função das energias dos fótons incidentes. No caso a seguir podemos observar a dissociação decorrente da ionização por fótons com 280 eV:



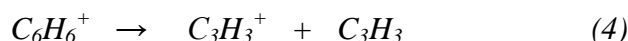
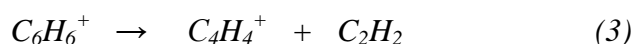
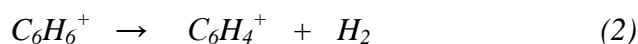
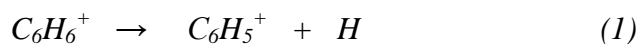
A inclinação teórica da figura de coincidência para este mecanismo é igual a  $\alpha_T = -0,207$  e os valores experimentais para os fótons até 288eV e após a energia de ressonância são iguais a  $\alpha_E = -0,219$  e  $\alpha_E = -0,205$ , respectivamente.

### 5.1.3 Implicações Astrofísicas

#### a) Canais de fotodissociação

A partir dos resultados obtidos com as técnicas PEPICO, PE2PICO e PE3PICO foi possível determinar os principais caminhos de fotodissociação do benzeno resultantes da ionização simples na faixa do UV e os principais caminhos de fotodissociação resultantes da ionização simples, dupla e tripla na faixa dos raios-X moles. Nas tabelas 5.5a e 5.5b estão registradas os principais caminhos de fotodissociação do benzeno obtidos a partir da ionização simples.

A maioria dos estudos referentes a dissociação do benzeno concentram-se em quatro principais canais de fragmentação provenientes da ionização simples ocorrendo em baixas energias, dados por



Maiores detalhes a respeito de trabalhos anteriores sobre a dissociação do benzeno usando diferentes técnicas experimentais podem ser vistos em detalhe em Rosenstock et al. (1982).

Comparando as reações acima com as obtidas nas tabelas 5.5a e 5.5b, podemos observar que os principais caminhos de fotodissociação na faixa do UV provenientes da ionização simples estão de acordo com os principais canais de dissociação em trabalhos anteriores, com exceção da reação (2). Esta diferença deve-se, provavelmente, a energia dos fótons ionizantes - para energias abaixo de 14 eV a reação (2) tem maior contribuição. No entanto, com o aumento da energia ionizante (21,21 eV e 34 eV) os fragmentos produzidos via as reações (3) e (4) têm maior contribuição, como foi possível verificar no espectro PEPICO obtido. Acima de 21,21 eV os canais de dissociação via os fragmentos  $C_4H_3^+$  e  $C_4H_2^+$  tornam-se mais proeminentes. Este resultado está de acordo com o obtido por Holland et al. 2002.

Jochims et al. (1994) sugerem que moléculas PAHs com menos de 30-40 átomos de carbono serão fotodissociadas em regiões HII e que somente PAHs com número superior a 50 átomos de carbono sobreviveriam a intensos campos de radiação UV do meio interestelar difuso e os PAHs menores seriam completamente destruídos pela perda do acetileno. No entanto, de acordo com os dados obtidos no presente trabalho, a molécula benzeno apresentou grande estabilidade frente a energia ionizante na faixa do UV, sendo quase que completamente dissociada somente na faixa dos raios-X moles. Esse resultado sugere que as moléculas PAHs com número inferior a 50 átomos de carbono também seriam estáveis frente à radiação UV.

Um importante resultado refere-se ao radical fenil, obtido a partir da fragmentação da molécula benzeno com a perda de um átomo de H. Esse radical é um possível progenitor de outras espécies aromáticas. Kaiser et al. (2000) apontaram a relevância das reações do radical fenil com o radical metilacetileno para a química dos PAHs em ambientes extraterrestres. Eles mostraram que o produto dessa reação, fenilmetilacetileno, tem um importante papel na síntese dos PAHs em ambientes interestelares com altas temperaturas, como as camadas circunstelares de uma estrela carbônica. Porém, de acordo com os resultados obtidos, esse radical teria importante contribuição na faixa de energia do UV o que já não ocorreria na faixa dos raios-X moles, onde este não se configura como um dos principais caminhos de fotodissociação. Sendo assim, o papel desse radical na síntese de PAHs irá depender da relação entre o campo de radiação e a densidade do meio.

Scott et al. (1997) sugere que a fragmentação dos PAHs devido a intensos campos de radiação poderia alimentar o Meio Interestelar com uma variedade de pequenos hidrocarbonetos. Esses hidrocarbonetos poderiam posteriormente reagir com outras espécies (C, C<sup>+</sup>, H, H<sub>2</sub>, etc.) e participar da síntese de hidrocarbonetos observados. Fuente et al. (2003) calcularam a abundância do c-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> em diferentes PDRs e são favoráveis a essa hipótese que explicaria os resultados obtidos.

Nas tabelas 5.6 e 5.7 podemos verificar os principais canais de fotodissociação do benzeno provenientes da ionização dupla e tripla. Os principais canais de dissociação envolvem a quebra do anel benzênico, que tem como consequência a grande fragmentação da molécula com produção de vários íons. Esse resultado sugere que a destruição da estrutura aromática dos PAHs seria privilegiada em ambientes com intensos campos de radiação, tendo como consequência a produção de pequenos

hidrocarbonetos, o que corrobora a hipótese sugerida pelos autores anteriormente mencionados.

Tabela 5.5a - Principais canais de fotodissociação do benzeno a partir da ionização simples por fótons de energia UV.

$C_6H_6 + hv$	$\rightarrow$	$C_6H_6^+ + e^-$
$C_6H_6^+$	12 % $\rightarrow$	$C_4H_4^+ + \text{neutros}$
	9.7 % $\rightarrow$	$C_6H_5^+ + H$
	5.9 % $\rightarrow$	$C_4H_3^+ + \text{neutros}$
	5.0 % $\rightarrow$	$C_3H_3^+ + \text{neutros}$

Tabela 5.5b - Principais canais de fotodissociação do benzeno a partir da ionização simples por fótons de energia entre 282 eV e 301 eV.

$C_6H_6 + hv$	$\rightarrow$	$C_6H_6^+ + e^-$
$C_6H_6^+$	11 % $\rightarrow$	$C_3H_2^+ + \text{neutros}$
	9.2 % $\rightarrow$	$C_2H_2^+ + \text{neutros}$
	9.1 % $\rightarrow$	$C_4H_2^+ + \text{neutros}$
	8.9 % $\rightarrow$	$C_3H^+ + \text{neutros}$
	7.3 % $\rightarrow$	$H^+ + \text{neutros}$
	5.9 % $\rightarrow$	$C_4H_3^+ + \text{neutros}$

Tabela 5.6 - Principais canais de fotodissociação do benzeno a partir da ionização dupla por fótons de energia entre 282 eV e 301 eV.

$C_6H_6 + h\nu$	$\rightarrow$	$C_6H_6^+ + e^-$
$C_6H_6^+$	<i>Auger</i> $\rightarrow$	$C_6H_6^{++} + e^-$
$C_6H_6^{++}$	9.4 % $\rightarrow$	$C_2H_2^+ + C_4H_2^+ + \text{neutro (H}_2)$
	5.3 % $\rightarrow$	$CH_3^+ + C_5H_3^+$
	4.9 % $\rightarrow$	$C_3H^+ + C_3H_2^+ + \text{neutros}$
	4.7 % $\rightarrow$	$H^+ + C_3H^+ + \text{neutros (C}_3\text{H}_4)$
	4.0 % $\rightarrow$	$C_2H_3^+ + C_4H_2^+ + \text{neutro (H)}$
	3.5 % $\rightarrow$	$C_2H_2^+ + C_4H_3^+ + \text{neutro (H)}$
	2.9 % $\rightarrow$	$C_3H_2^+ + C_3H_3^+ + \text{neutro (H)}$
	2.6 % $\rightarrow$	$C_2H_3^+ + C_4H_3^+$
	2.5 % $\rightarrow$	$H^+ + C^+ + \text{neutros}$
	2.5 % $\rightarrow$	$H^+ + C_4H_2^+ + \text{neutros}$
	2.3 % $\rightarrow$	$C_2H_2^+ + C_4H^+ + \text{neutros}$
	2.1 % $\rightarrow$	$C_3H^+ + C_3H_3^+ + \text{neutros}$
	2.1 % $\rightarrow$	$H^+ + C_3H_2^+ + \text{neutros}$
	1.8 % $\rightarrow$	$H^+ + C_2H^+ + \text{neutros}$
	1.8 % $\rightarrow$	$H^+ + C_4H^+ + \text{neutros}$
	1.8 % $\rightarrow$	$H^+ + C_2^+ + \text{neutros}$
	1.6 % $\rightarrow$	$C_2H^+ + C_4H_2^+ + \text{neutros}$
	1.6 % $\rightarrow$	$H^+ + C_2H_2^+ + \text{neutros}$
	1.5 % $\rightarrow$	$C_2H^+ + C_2H_2^+ + \text{neutros}$
	1.2 % $\rightarrow$	$C_2H_2^+ + C_3H^+ + \text{neutros}$
	1.1 % $\rightarrow$	$C_2H_2^+ + C_3H_3^+ + \text{neutros}$
	1.0 % $\rightarrow$	$H^+ + CH^+ + \text{neutros}$

Tabela 5.7 - Principais canais de fotodissociação do benzeno a partir da ionização tripla por fótons de energia entre 282 eV e 301 eV.

$C_6H_6 + h\nu$	→	$C_6H_6^+ + e^-$
$C_6H_6^+$	Auger →	$C_6H_6^{+++} + 2e^-$
$C_6H_6^{+++}$	14 % →	$C_2H_2^+ + C_2H_3^+ + C_2H^+$
	13 % →	$C_2H_2^+ + C_4H_2^+ + H^+ + H$
	10 % →	$C_3H^+ + C_3H_2^+ + H^+ + (H_2 \text{ ou } H + H)$
	6.4 % →	$C^+ + C_2^+ + H^+ + \text{neutros}$
	6.0 % →	$C_2H^+ + C_4H^+ + H^+ + H_2 + H$
	5.6 % →	$C^+ + C_3H^+ + H^+ + \text{neutros}$
	5.0 % →	$C_2H^+ + C_2H_2^+ + C_2^+ + H_2 + H$
	4.6 % →	$C^+ + CH^+ + H^+ + \text{neutros}$
	3.7 % →	$C_2H^+ + C_4H_2^+ + H^+ + (H_2 \text{ ou } H + H)$
	3.5 % →	$C_2H^+ + C_3H^+ + H^+ + (CH_2 \text{ ou } C + H_2)$
	2.2 % →	$C_2H_2^+ + C_4H^+ + H^+ + (H_2 \text{ ou } H + H)$
	1.9 % →	$C_3H^+ + C_3H_3^+ + H^+ + H$
	1.6 % →	$C^+ + C_2H^+ + H^+ + \text{neutros}$
	1.4 % →	$C_3H_2^+ + C_3H_3^+ + H^+$
	1.4 % →	$CH^+ + C_3H^+ + H^+ + \text{neutros}$
	1.3 % →	$C_2H^+ + C_2H_2^+ + H^+ + \text{neutros}$
	1.2 % →	$CH^+ + C_2H^+ + H^+ + \text{neutros}$

Nas tabelas 5.8a e 5.8b estão registrados os principais caminhos de fotodissociação do benzeno deuterado resultantes da ionização simples. Podemos observar que os possíveis canais de fotodissociação do benzeno deuterado assemelham-se aos obtidos na fotoionização simples da molécula benzeno. Porém, o segundo canal de dissociação não dá preferência à produção do íon fenil deuterado. Não há um canal de dissociação que envolva o íon  $D^+$ , que como pudemos observar no espectro PEPICO

possui um rendimento muito baixo frente a energia de 21,21 eV (~0,16%) semelhante aos valores obtidos para o  $H^+$  na fotoionização simples do benzeno frente a fótons UV.

Com o aumento da energia ionizante, de 21,21 eV para 34 eV, os principais canais de fotodissociação se mantêm, porém com uma maior contribuição percentual; consequência da maior fragmentação da molécula. O radical fenil deuterado ainda apresenta um rendimento inferior a 5%, uma possível explicação para a produção inferior do íon fenil deuterado pode estar relacionado ao processo de desconvolução do pico atribuído a este fragmento durante o tratamento de dados, somado a maior estabilidade da ligação C-D em relação à ligação C-H.

Com o aumento da intensidade da radiação incidente sobre o benzeno deuterado na faixa dos raios-X moles, podemos observar a intensa fragmentação molecular. O principais canais de dissociação levam a produção dos íons  $C_2D_2^+$  e  $C_3D_2^+$ . Ruhl et al. (1989) estudou a fotoionização do naftaleno deuterado com fótons com energia de 20 eV. Nesta energia, os principais canais de dissociação simples obtidos produziram os fragmentos neutros D,  $C_2D_2$  e  $C_4D_2$ . Com o aumento da energia da radiação incidente para 40 eV, a fragmentação tornou-se maior.

Nas tabelas 5.9 e 5.10 estão listados os principais canais de fotodissociação do benzeno deuterado, resultante da ionização dupla e tripla. Os principais canais de dissociação, assim como ocorreu com a molécula benzeno, envolvem a quebra do anel aromático. Mais uma vez temos como grande consequência uma maior fragmentação da molécula com produção de vários íons. Podemos observar que os canais de dissociação provenientes da ionização dupla do benzeno deuterado produzem os fragmentos isotópicos obtidos na dissociação do benzeno.

Tabela 5.8a - Principais canais de fotodissociação do benzeno a partir da ionização simples por fótons de energia UV.

$C_6D_6 + h\nu$	$\rightarrow$	$C_6D_6^+ + e^-$
$C_6D_6^+$	6.3 % $\rightarrow$	$C_4D_4^+ + \text{neutros}$
	4.8 % $\rightarrow$	$C_3D_3^+ + \text{neutros}$
	4.4 % $\rightarrow$	$C_4D_3^+ + \text{neutros}$
	3.4 % $\rightarrow$	$C_6D_5^+ + \text{neutros}$



Tabela 5.8b - Principais canais de fotodissociação do benzeno a partir da ionização simples por fótons de energia entre 280 eV e 301 eV.

$C_6D_6 + h\nu$	$\rightarrow$	$C_6D_6^+ + e^-$
$C_6D_6^+$	11.4%	$\rightarrow C_2D_2^+ + \text{neutros}$
	8.4 %	$\rightarrow C_3D_2^+ + \text{neutros}$
	8.1 %	$\rightarrow C_3D^+ + \text{neutros}$
	7.9 %	$\rightarrow C_4D_2^+ + \text{neutros}$
	6.6 %	$\rightarrow C_3D_3^+ + \text{neutros}$
	6.5 %	$\rightarrow D^+ + \text{neutros}$

Tabela 5.9 - Principais canais de fotodissociação do benzeno a partir da ionização dupla por fótons de energia entre 280 eV e 301 eV.

$C_6D_6 + h\nu$	$\rightarrow$	$C_6D_6^+ + e^-$
$C_6D_6^+$	<i>Auger</i>	$\rightarrow C_6D_6^{++} + e^-$
$C_6D_6^{++}$	6.0 %	$\rightarrow C_2D_2^+ + C_4D_2^+ + \text{neutro (D}_2)$
	4.0 %	$\rightarrow CD_3^+ + C_5D_3^+$
	3.9 %	$\rightarrow C_3D^+ + C_3D_2^+ + \text{neutros}$
	3.5 %	$\rightarrow C_3D_2^+ + C_3D_3^+ + \text{neutro (D)}$
	3.0 %	$\rightarrow D^+ + C_3D^+ + \text{neutros}$
	2.6 %	$\rightarrow C_2D_2^+ + C_4D_3^+ + \text{neutro (D)}$
	2.2 %	$\rightarrow C_2D_3^+ + C_4D_3^+$
	2.2 %	$\rightarrow C_2D_3^+ + C_4D_2^+ + \text{neutro (D)}$
	1.9 %	$\rightarrow C_2D^+ + CD_3^+ + \text{neutros}$
	1.9 %	$\rightarrow D^+ + C^+ + \text{neutros}$
	1.8 %	$\rightarrow C_2D_2^+ + C_4D^+ + \text{neutros}$
	1.7 %	$\rightarrow D^+ + C_2D^+ + \text{neutros}$
	1.6 %	$\rightarrow D^+ + C_3^+ + \text{neutros}$

1.6 %	→	$D^+ + C_3D_2^+ + \text{neutros}$
1.5 %	→	$D^+ + C_4D_2^+ + \text{neutros}$
1.5 %	→	$D^+ + C_2D_2^+ + \text{neutros}$
1.4 %	→	$D^+ + C_2^+ + \text{neutros}$
1.4 %	→	$C_2D_2^+ + C_3D^+ + \text{neutros}$
1.3 %	→	$D^+ + CD^+ + \text{neutros}$
1.1 %	→	$D^+ + C_4D^+ + \text{neutros}$
1.1 %	→	$CD^+ + C_3D^+ + \text{neutros}$
1.0 %	→	$CD^+ + CD_3^+ + \text{neutros}$
1.0 %	→	$C_3D^+ + C_3D_3^+ + \text{neutros (D}_2 \text{ ou D + D)}$

Tabela 5.10 - Principais canais de fotodissociação do benzeno a partir da ionização tripla por fótons de energia entre 282 eV e 301 eV.

$C_6D_6 + h\nu$	→	$C_6D_6^+ + e^-$
$C_6D_6^+$	Auger →	$C_6D_6^{+++} + 2e^-$
$C_6D_6^{+++}$	7.0 % →	$C_2D_2^+ + C_4H_2^+ + D^+ + D$
	5.3 % →	$C_3D^+ + C_3D_3^+ + D^+ + D$
	4.9 % →	$C_3D^+ + C_3D_2^+ + D^+ + (D_2 \text{ ou D + D})$
	4.8 % →	$C^+ + C_2^+ + D^+ + \text{neutros}$
	4.5 % →	$C_3^+ + C_3D^+ + D^+ + (D_4 \text{ ou D}_2 + D_2 \text{ ou D + D + D + D})$
	2.3 % →	$C_2D_2^+ + C_3D^+ + CD^+ + (D_2 \text{ ou D + D})$
	2.2 % →	$C_2D_2^+ + C_4D^+ + D^+ + (D_2 \text{ ou D + D})$
	2.0 % →	$CD^+ + C_2D^+ + D^+ + \text{neutros}$
	2.0 % →	$C_2D^+ + C_2D_2^+ + D^+ + \text{neutros}$
	1.9 % →	$C_2D^+ + C_3D^+ + D^+ + \text{neutros}$
	1.9 % →	$C^+ + CD^+ + D^+ + \text{neutros}$
	1.9 % →	$C_3D_2^+ + C_3D_3^+ + D^+$
	1.8 % →	$CD^+ + C_3D^+ + D^+ + \text{neutros}$

1.7 %	→	$CD^+ + C_2^+ + D^+ + \text{neutros}$
1.7 %	→	$C_2^+ + C_2D^+ + D^+ + \text{neutros}$
1.7 %	→	$C_2D^+ + C_3D^+ + CD^+ + (D_2 + D \text{ ou } D + D + D)$
1.6 %	→	$C^+ + C_2D^+ + D^+ + \text{neutros}$
1.6 %	→	$C_2D_2^+ + C_3D^+ + D^+ + \text{neutros}$
1.5 %	→	$C_2D_2^+ + C_3D^+ + CD_3^+ + \text{neutros}$
1.4 %	→	$C_2D_2^+ + C_3D_2^+ + CD^+ + D$
1.4 %	→	$C_2D^+ + C_4D^+ + D^+ + (D_2 + D \text{ ou } D + D + D)$
1.3 %	→	$C^+ + C_3^+ + D^+ + \text{neutros}$

---

## b) Seções de choque de fotoionização e fotodissociação

A partir dos dados obtidos através das técnicas de coincidência utilizadas, a seção de choque de fotoionização ( $\sigma_{\text{ph-i}}$ ) e a seção de choque de dissociação ( $\sigma_{\text{ph-d}}$ ) das moléculas benzeno e benzeno deuterado foram obtidas pelas equações 4.40 e 4.41, respectivamente.

As figuras 5.19 e 5.20 mostram as seções de choque determinadas  $\sigma_{\text{ph-i}}$  e  $\sigma_{\text{ph-d}}$  para o benzeno e benzeno deuterado na faixa de 280 a 301 eV. Os valores obtidos podem ser visualizados na tabelas 5.11 e 5.12. Os valores da seção de choque de fotoabsorção ( $\sigma_{\text{ph-abs}}$ ) na faixa dos raios-X moles foram obtidos de Hitchcock et al. (1987).

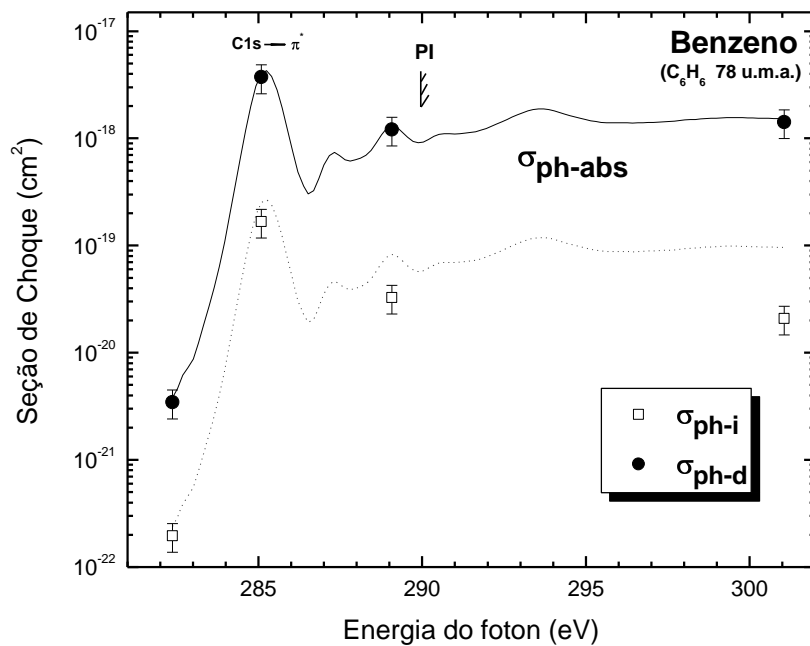


Figura 5.19 - Seção de choque de  $\sigma_{\text{ph-i}}$  e  $\sigma_{\text{ph-d}}$  determinadas para o benzeno na faixa de 282 a 301 eV. A seção de choque  $\sigma_{\text{ph-abs}}$  obtida de Hitchcock et al. (1987) também está representada.

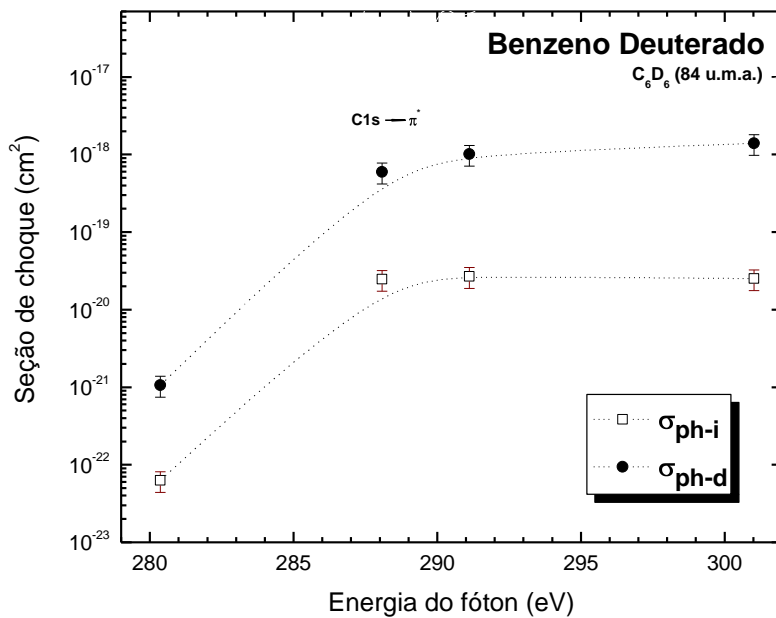


Figura 5.20 - Seção de choque de  $\sigma_{\text{ph-i}}$  e  $\sigma_{\text{ph-d}}$  determinadas para o benzeno deuterado na faixa de 280 a 301 eV.

Tabela 5.11 - Valores determinados para a as seções de choque da molécula benzeno na faixa de 280 a 301 eV.

Fóton (eV)	Seções de choque (cm <sup>2</sup> )		
	$\sigma_{\text{ph-d}}$	$\sigma_{\text{ph-i}}$	$\sigma_{\text{ph-abs}}$
282	$3.45 \times 10^{-21}$	$1.96 \times 10^{-22}$	$3.79 \times 10^{-21}$
285	$3.73 \times 10^{-18}$	$1.67 \times 10^{-19}$	$3.99 \times 10^{-18}$
289	$1.21 \times 10^{-18}$	$3.28 \times 10^{-20}$	$1.30 \times 10^{-18}$
301	$1.42 \times 10^{-18}$	$2.09 \times 10^{-20}$	$1.53 \times 10^{-19}$

Tabela 5.12 - Valores determinados para a as seções de choque da molécula benzeno deuterado na faixa de 280 a 301 eV.

Fóton (eV)	Seções de choque (cm <sup>2</sup> )		
	$\sigma_{\text{ph-d}}$	$\sigma_{\text{ph-i}}$	$\sigma_{\text{ph-abs}}$
280	$1.06 \times 10^{-21}$	$6.27 \times 10^{-23}$	$1.19 \times 10^{-21}$
288	$5.97 \times 10^{-19}$	$2.46 \times 10^{-20}$	$6.56 \times 10^{-19}$
291	$1.01 \times 10^{-18}$	$2.69 \times 10^{-20}$	$1.19 \times 10^{-18}$
301	$1.39 \times 10^{-18}$	$2.51 \times 10^{-20}$	$1.53 \times 10^{-18}$

### c) Tempo de meia vida

As taxas de fotodissociação e o tempo de meia vida da molécula benzeno e benzeno deuterado foram estimados em diferentes ambientes astrofísicos como regiões de formação estelar e nuvens moleculares. Também foi realizado o cálculo do tempo de meia vida em três órbitas distintas no Sistema Solar. Os procedimentos utilizados para este cálculo foram os desenvolvidos no capítulo 4, fazendo uso de diferentes fluxos de radiação ( $\Phi$ ) e das seções de choque de fotodissociação ( $\sigma_{\text{ph-d}}$ ) determinadas.

Na tabela 5.14 podemos visualizar os valores determinados, assim como os fluxos de radiação considerados e suas respectivas referências. No Sistema Solar o tempo de meia vida das moléculas estudadas foi obtido na órbita da Terra, de Júpiter e do Cinturão de Kuiper. Neste último o tempo estimado obtido é da ordem de  $10^5$  anos.

Tabela 5.14 - Valores da taxa de fotodissociação e tempo de meia vida para a molécula benzeno e benzeno deuterado na faixa dos raios-X moles.

<b>Dentro do Sistema Solar</b>			
	<b>Órbita da Terra<sup>a</sup></b>	<b>Órbita de Júpiter<sup>b</sup></b>	<b>Cinturão de Kuiper<sup>c</sup></b>
<b>Benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)</b>			
Taxa de foto dissociação (s <sup>-1</sup> )	~1.1x10 <sup>-10</sup>	~4.7x10 <sup>-12</sup>	~6.9x10 <sup>-14</sup>
Tempo de meia vida (anos)	~2.0x10 <sup>2</sup>	~4.6x10 <sup>3</sup>	~3.2x10 <sup>5</sup>
<b>Benzeno Deuterado (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)</b>			
Taxa de foto dissociação (s <sup>-1</sup> )	~5.5x10 <sup>-11</sup>	~2.3x10 <sup>-12</sup>	~3.5x10 <sup>-14</sup>
Tempo de meia vida (anos)	~4.0x10 <sup>2</sup>	~9.3x10 <sup>3</sup>	~6.4x10 <sup>5</sup>
<sup>a</sup> Φ = 3.5x10 <sup>6</sup> fótons / cm <sup>2</sup> eV s (Zombeck 1990). <sup>b</sup> Φ = 1.5x10 <sup>3</sup> fótons / cm <sup>2</sup> eV s (Zombeck 1990). <sup>c</sup> Φ = 2.2x10 <sup>3</sup> fótons / cm <sup>2</sup> eV s (Zombeck 1990).			
<b>Regiões de Formação estelar</b>			
	<b>Orion KL<sup>d</sup></b>	<b>SgrB2 A<sup>▲e</sup></b>	<b>W51<sup>•f</sup></b>
<b>Benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)</b>			
Taxa de foto dissociação (s <sup>-1</sup> )	~ 1.6x10 <sup>-13</sup>	~ 7.8x10 <sup>-13</sup>	~ 3.9x10 <sup>-13</sup>
Tempo de meia vida (anos)	~ 1.4x10 <sup>5</sup>	~ 2.8x10 <sup>4</sup>	~ 5.6x10 <sup>4</sup>
<b>Benzeno Deuterado (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)</b>			
Taxa de foto dissociação (s <sup>-1</sup> )	~ 7.9x10 <sup>-14</sup>	~ 3.9x10 <sup>-13</sup>	~ 2.0x10 <sup>-13</sup>
Tempo de meia vida (anos)	~ 2.7x10 <sup>5</sup>	~ 5.6x10 <sup>4</sup>	~ 1.1x10 <sup>5</sup>
<sup>d</sup> Φ = 5x10 <sup>3</sup> fótons / cm <sup>2</sup> eV s (Schulls et al. 2001). <sup>▲e</sup> Φ = 2.5x10 <sup>4</sup> fótons / eVcm <sup>2</sup> s (Takagi et al. 2002). <sup>•f</sup> Φ = 1.25x10 <sup>4</sup> fótons / eV cm <sup>2</sup> s (Nanda Kumar et al. 2004).			

De acordo com os tempos de meia vida obtidos, tanto a molécula benzeno quanto o benzeno deuterado poderiam sobreviver na fase gasosa em regiões densas e com fluxos intensos.

## Capítulo 6

### Conclusões e Considerações Finais

---

No presente trabalho realizou-se um estudo da fragmentação iônica das moléculas benzeno ( $C_6H_6$ ) e benzeno deuterado ( $C_6D_6$ ), a partir da excitação eletrônica e fotoionização na região do UV e raios-X, utilizando a luz síncrotron como fonte de fótons. As técnicas de multico incidência elétron-íon utilizadas possibilitaram a determinação dos possíveis mecanismos de dissociação das moléculas benzeno e benzeno deuterado. Também foram determinados os valores das seções de choque de fotodissociação e fotoionização na faixa dos raios-X, a taxa de fotodissociação e tempo de vida médio de cada uma das moléculas.

Na figura 6.1 podemos visualizar uma comparação entre os espectros de massa do benzeno e benzeno deuterado, obtidos com fótons de 21,21 eV, na faixa do UV. Podemos observar que em ambos os espectros a molécula pai domina o espectro e há pouca fragmentação. A observação de fragmentos de massa elevada no espectro induzido por UV pode indicar que a interação dos fótons com a molécula estaria sendo dominada por processos relacionados com a ionização de orbitais de valência. Isso confirma 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. Este é um resultado bastante interessante, pois concluí-se que PAHs com número inferior a 50 átomos de carbono também seriam resistentes a radiação UV.

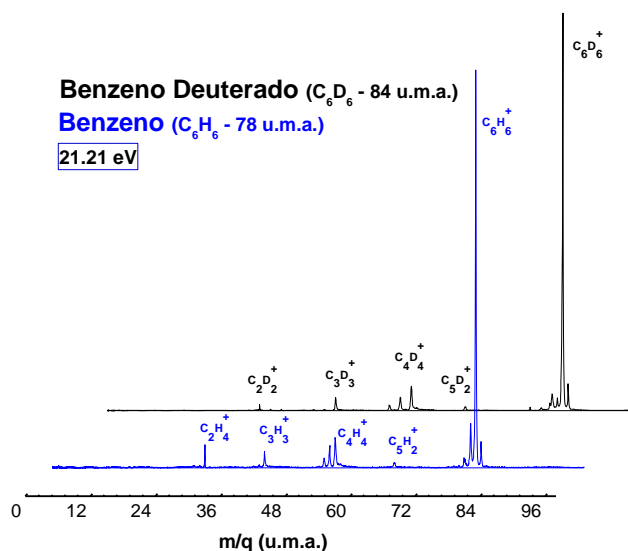


Figura 6.1 - Comparação entre os espectros de massa da molécula benzeno e benzeno deuterado com fótons de 21,21 eV.

Na figura 6.2 podemos observar uma comparação entre os espectros de massa do  $C_6H_6$  e  $C_6D_6$ , obtidos com fótons de 301 eV. O espectro de ambas as moléculas apresenta diversos fragmentos, com a visível destruição da molécula em ambos os casos. Esse resultado pode ser explicado considerando-se a ionização de elétrons de camada interna, que conduzem a processos Auger e, por conseqüência, resultam na fragmentação intensa da molécula.



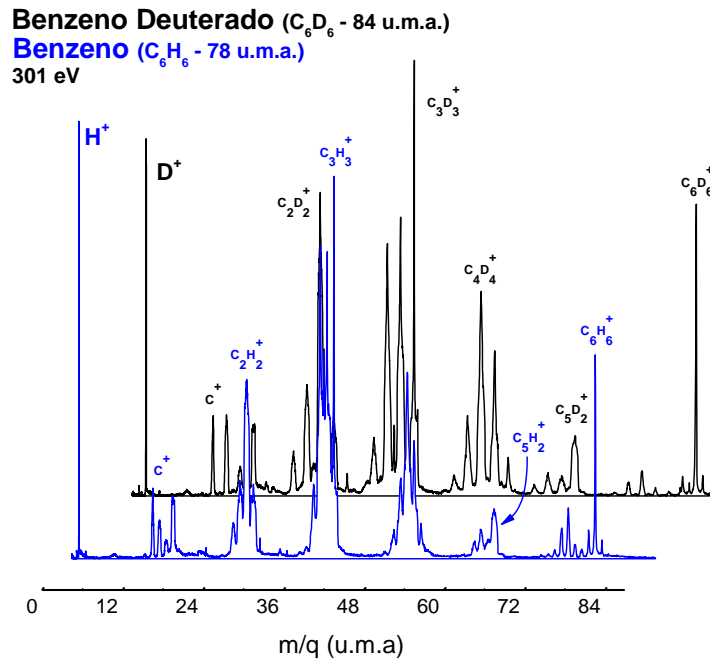


Figura 6.2 - Comparação entre os espectros de massa da molécula benzeno e benzeno deuterado com fótons de 301 eV.

Na figura 6.3 podemos observar a comparação entre a sobrevivência média do benzeno e do benzeno deuterado frente às diferentes radiações ionizantes utilizadas. Tanto na faixa do ultravioleta quanto na faixa dos raios-X moles, a molécula  $C_6D_6$  apresenta maior sobrevivência.

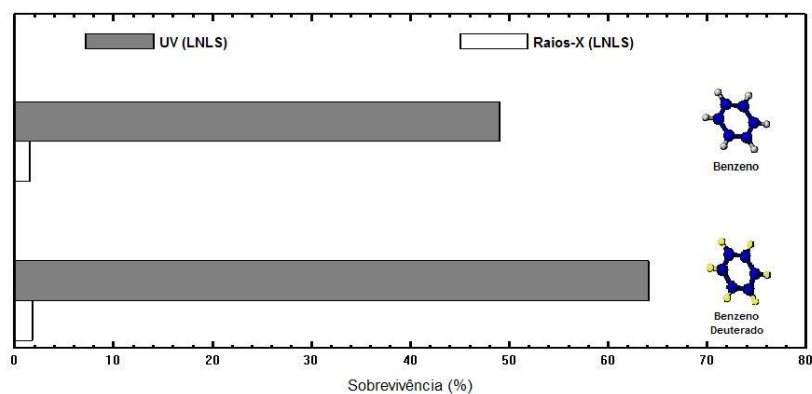


Figura 6.3 - Comparação entre a sobrevivência média do benzeno e do benzeno deuterado frente à radiação ionizante na faixa do UV e por fótons na faixa dos raios-X moles.

A molécula benzeno pode ser utilizada para estudar a possibilidade da estabilidade de PAHs multiplamente carregados, uma vez que alguns canais, como a quebra da ligação C-H, espera-se ser similar tanto no benzeno quanto em moléculas PAHs. Outras ligações, como a quebra da ligação C-C, são esperadas ser mais fáceis de ocorrer com o benzeno.

Os resultados obtidos com a técnica PEPICO evidenciaram a existência de íons duplamente carregados estáveis para ambas as moléculas. Logo, supomos a existência de PAHs duplamente carregados estáveis em ambientes astrofísicos com intensos campos de radiação. Essa hipótese é relevante, uma vez que a múltipla ionização é um dos processos que leva a separação de partículas dos PAHs interestelares, como fragmentos de PAHs, H, C, CH, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, etc; e, conseqüentemente, induz a alterações das bandas de emissão no IR (Bernard et al. 1994). A partir desses resultados sugerimos que sejam obtidos espectros teóricos considerando a existência de PAHs duplamente carregados para posterior comparação com dados observacionais, como realizado no recente trabalho de Ruiterkamp et al. 2005.

Foram obtidas as seções de choque de fotoionização e fotodissociação das moléculas C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Determinações das seções de choque de fotoionização e fotodissociação foram realizadas em trabalhos anteriores na faixa do UV (Rennie et al. 1998). No entanto, até o momento não existem dados na literatura das seções de choque de fotodissociação e fotoionização na faixa dos raios-X moles.

Com os valores obtidos para as seções de choque e o fluxo de fótons das regiões de formação estelar, determinou-se o tempo de meia vida do benzeno e do benzeno deuterado. A partir dos valores estimados para o tempo de meia vida destas moléculas, conclui-se que ambas poderiam estar disponíveis para participar da química do meio. No entanto, cabe destacar que com o aumento do fluxo o tempo de meia vida das moléculas diminui. Isto nos indica que para fluxos mais intensos a sobrevivência dessas moléculas provavelmente dependerá de suficiente proteção frente as intensas radiações incidentes, como aglomerados densos.

O estudo da fragmentação do benzeno também poderá fornecer subsídios para futuros estudos de alguns aminoácidos, pois os fragmentos obtidos com a fotoionização do benzeno além de poderem ser considerados indicativos da possível existência de PAHs nos ambientes astrofísicos, também podem ser indicativos da existência de importantes biomoléculas como, por exemplo, a tirosina e a fenilamina, que contem em

sua estrutura química o anel benzênico. Na figura 6.4 podemos ver a representação química dessas moléculas.

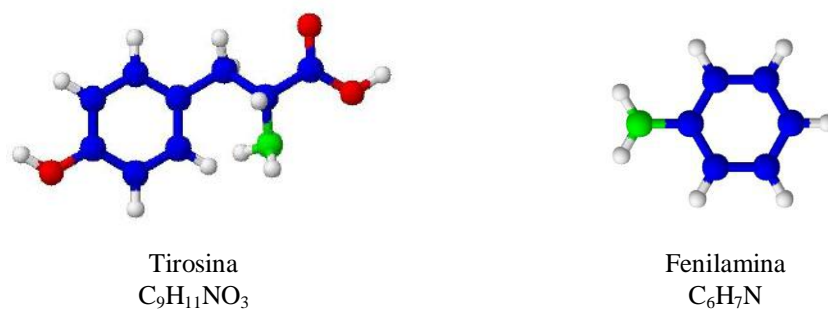


Figura 6.4 - Representação da estrutura química das moléculas tirosina e fenilamina.

Dando continuidade a este trabalho, pretende-se calcular o tempo de meia vida do benzeno em função do fluxo de nebulosas planetárias na faixa dos raios-X moles, a fim de investigar o comportamento dessa molécula em função da distância da estrela central. Este estudo auxiliará na compreensão sobre o cenário de formação e destruição de moléculas PAHs no meio interestelar.

## Referências

---

ALLAMANDOLA, L.J., In: **ASP Conf. Ser. 41: Astronomical Infrared Spectroscopy: Future Observational Directions**, v. 197, 1993.

ALLAMANDOLA, L.J., TIELENS, A.G.G.M., BARKER, J.R., **ApJ Letters.**, v. 290, L25, 1985.

BAUSCHLICHER, C.W., LANGHOFF, S.R., SANDFORD, S.A., HUDGINS, D.M., **J. Phys. Chem.**, v. 101, p. 2414, 1997.

BERNARD, J. P., PUGET, J. L., ABERGEL, A., et al., **ASP Conference Series**, v. 124, p.161, 1997.

BERNARD, J. P., PUGET, J. L., ABERGEL, A., BOULANGER, F., DESERT, F. X., REACH, W., VERSTRAETE, L., **Diffuse Infrared Radiation and the IRTS. ASP Conference Series**, v. 124, p.161, 1997.

BERNSTEIN, M.P., SANDFORD, S.A., ALLAMANDOLA, L.J., **ApJ Lett.**, v.472, p. L127, 1996.

BOECHAT-ROBERTY, H. M., NEVES, R., PILLING, S., LAGO, A. F., GRUENWALD, R., SOUZA, G. G. B. DE, “Photodestruction of the benzene molecule in planetary nebulae”, **em preparação**.

BORGHESI, A., BUSSOLETTI, E., COLANGELI, L., **ApJ**, v. 314, p. 422, 1987.

BUSS, R. H., COHEN, M., TIELENS, A.G.G.M., et al., **ApJ Letters.**, v. 365, p. L23, 1990.

BUSS, R. H., TIELENS, A.G.G.M., COHEN, M., et al., **ApJ**, v. 415, p. 250, 1993.

CERNICCHARO, J., HERAS, A. M., TIELENS, A. G. G. M., et al., **ApJ**, v. 546, p. L123-L126, 2001.

CHERCHNEFF, I., BARKER, J.R., TIELENS, A.G.G.M., **ApJ**, v. 401, p. 269, 1992.

COHEN, M., TIELENS, A.G.G.M., BREGMAN, J., et al., **ApJ**, v. 341, p. 246, 1989.

- COTTIN, H., MOORE, M. H. & BÉNILAN, Y., **ApJ**, v, 590, p. 874, 2003.
- COUTINHO, L. H., Tese de doutorado, IF-UNICAMP, São Paulo, SP, Brasil, 2003.
- COX, P., KESSLER, M. (EDS.), **ESA-SP**, v. 427, 1999.
- COX, P., KESSLER, M., **The universe as seen by ISO : UNESCO**, Paris, France, ESA Publications Division, ESTEC, 1999.
- COX, P., OMONT, A., HUGGINS, P. J., BACHILLER, R., FORVEILLE, T., **A&A**, v. 266, p. 420-428, 1992.
- DE FREES, D. J., MILLER, M. D., TALBI, D., PAUZAT, F., ELLINGER, Y., **ApJ**, v. 408, p. 530-538, 1993.
- DEGUCHI, S., IZUMIURA, H., KAIFU, N., MAO, X., NGUYEN-Q-RIEU, UKITA, N., **ApJ**, v. 351, p. 522-529 1990.
- DESERT, F.X., BOULANGER, F., PUGET, J.L., **A&A**, v. 237, p. 215, 1990.
- DONN, B., ALLEN, J., KHANNA, R., **International Astronomical Union Symposium no. 135**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p.181, 1989.
- DONN, B., **Astronomical Journal**, v. 73, p. 10, 1968.
- DULEY, W.W., WILLIAMS, D.A., **MNRAS**, v.196, p. 269, 1981.
- DULEY, W. W., WILLIAMS, D. A., **Royal Astronomical Society**, vol. 231, p. 969-975, 1988.
- ELAND, J, H. D., **A. Chem. Res.**, v. 22, p. 281, 1989.
- ELAND, J. H. D., WORT , F. S., ROYDS, R. N., **J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.**, v. 41, p. 297, 1986.
- FRASINSKI, L. J., STANKIEWITZ, M., RANDALL, K. J., et al., **Journal of Phys. B.**, v. 19, p. L819, 1986.
- FRENKLACH, M., FEIGELSON, E.D., **ApJ**, v. 341, p. 372, 1989.
- FUENTE, A., RODRIGUEZ-FRANCO, A., GARCIA-BURILLO, S., MARTIN-PINTADO, J., & BLACK, J. H., **A&A**, v. 406, p. 899, 2003.
- GAIL, H. P., SEDLMAYR, E., “Physical Processes in Interstellar Clouds”, G. E. Morfill and M. Scholer Eds, **D. Reidel Publishing Company**, p. 275-303, 1987.
- GIARD, M., SERRA, G., CAUX, E., PAJOT, F., LAMARRE, J. M., **A&A**, v. 201, p. L1-L4, 1988.
- GILLET, F.C., FORREST, W.J., MERRILL, K.M., **ApJ**, v. 183, p. 87, 1973.
- GUAINAZZI, M., BIANCHI, S., **Mon. Not. R. Astron. Soc.**, v. 1, p. 20, 2006.
- GUERRERO, M. A., CHU, YOU-HUA, GRUENDL, R. A., **ApJ Supplement Series**, v. 129, Issue 1, p. 295-313, 2000.
- GUERRERO, M. A., CHU, Y-H, GRUENDL, R. A., **ApJ Supplement Series**, v.129, p. 295-313, 2005.
- GUERRERO, M. A., CHU, Y-H., GRUENDL, R. A., **ASP Conference Proceedings**, v. 313., p.259, Washington, USA, 2004.

- GUERRERO, M. A., GRUENDL, R. A., CHU, Y.-H., et al., **American Astronomical Society, 197th AAS Meeting**, Bulletin of the American Astronomical Society, v. 32, p.1397, 2000
- GUERRERO, M. A., CHU, Y.-H., GRUENDL, R. A., WILLIAMS, R. M., KALER, J. B., **ApJ**, v. 554, p. L235-L235, 2001.
- HITCHCOCK A. P., FISHER P., GEDANKEN A. & ROBINM. B., **J. Phys. Chem.**, v. 91, p. 531, 1987.
- HOLLAND, D.M.P., SHAW, D.A., SUMMER, I., et al., **International Journal of Mass Spectroscopy**, v. 220, p.31-51, 2002.
- HOLLENBACH, D. & TIELENS, A. G. G. M., **Rev. Mod. Phys.**, v. 71, p. 173, 1997.
- HOWE, D. A.; HARTQUIST, T. W.; WILLIAMS, D. A., **R.A.S. Monthly Notices**, v.271, p. 811, 1994.
- HUDGINS, D.M., SANDFORD, S.A., ALLAMANDOLA, L.J., **J. Phys. Chem.**, v. 98, p. 4243, 1994.
- HUDGINS, D. M., BAUSCHLICHER JR, C. W., SANDFORD, S. A., **ApJ**, v. 614, Issue 2, p. 770-780, 2004.
- HUGGINS, P. J., BACHILLER, R., COX, P., FORVEILLE, T., **ApJ**, Part 2 – Letters, v. 401, p. L43-L46, 1992.
- HUSTRULID, A., KUSCH, P., TATE, J.T., **Phys. Rev.**, v. 54, p. 1037, 1938.
- JENKINS, R., “X-ray fluorescence spectrometry”, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.
- JOCHIMS, H.W., RUHL, E., BAUMGARTEL, H., TOBITA, S., LEACH, S., **ApJ**, v. 420, p. 307, 1994.
- KAISER R. I., ASVANYA O. & LEEA Y. T., **Plan. and Space Science**, v. 48, p. 5, 2000.
- KASTNER, J. H., BALICK, B., BLACKMAN, E. G., et al., **ApJ**, v. 591, p. L37-L40, 2003.
- KOCK E. E, EASTMAN D. E. & FARGE Y., “Handbook of Synchrotron Radiation”, North Holland, 1983.
- KRAUS J. D., Radio Astronomy, Cygnus-Quasar Books , 1966.
- KUNZ, C., “Synchrotron Radiation: Techniques and Application”, Springer Verlag, 1979.
- KWOK, S., **Nature**, v. 430, p. 985-991, 2004.
- KWOK, S., **AIP Conference Proceedings**, v. 855, p. 154-164, 2006.
- KWOK, S., **ASTROCHEMISTRY: From Laboratory Studies to Astronomical Observations**. AIP Conference Proceedings, V. 855, p. 154-164, 2006.
- LAGO A. F., “Fragmentação Iônica de Moléculas nas regiões UVV e Raios-X: Emprego das técnicas TOF\_MS e Coincidência elétron-Íon”, D.Sc., IQ-UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.
- LARGO, A., REDONDO, P. & BARRIENTOS, C., **Int. J. Quant. Chem.**, v. 98, p.355, 2004.

- LEACH, S., In: **ESA Proceedings of the 20th ESLAB Symposium on the Exploration of Halley's Comet**. v. 1: Plasma and Gas, pp 515-521, 1986.
- LEAHY, D. A., ZANG, C.Y. & KWOK, S., **ApJ**, v. 422, p. 205-207.
- LÉGER, A., D'HENDECOURT, L., BOISSEL, P., DESERT, F.X., **A&A**, v. 213, p. 351, 1989.
- LÉGER, A., PUGET, J.L., **A&A** v. 137, p. L5, 1984
- LEGER, A., D'HENDECOURT, L., BOCCARA, N., **The Observatory**, v. 107, p. 168, 1987.
- LEPP S., DALGARNO, A., **ApJ**, v. 324, p. 553, 1988.
- LIFSHITZ, C., REUBEN, B.G., **J. Chem. Phys.**, v. 50, p. 951,1969.
- MACIEL, W. J., “**Introdução a Estrutura e Evolução Estelar**”, EdUSP, SP, 1999.
- MACIEL, W. J., *Astrofísica do Meio Interestelar*, Edusp 2002.
- MAGARITONGO G., “*Introduction to Synchrotron Radiation*”, Oxford University Press, NY, 1988.
- MARINHO, R. R. T., D.Sc., IF-UNB, Brasília, DF, Brasil, 1999.
- McEWAN, M. J., SCOTT, G. B. I., ADAMS, L. M., et al., **ApJ**, v. 513, p. 287-293, 1999.
- MENDOZA, C., RUETTE, F., MARTOREL, G. & RODRIGUEZ, L. S., **ApJ**, v. 601, p. L59, 2004.
- MENTEN, K. M., WALMSLEY, C.M., HENKEL, C. & WILSON,T.L., **A&A**, v.198, p. 253, 1988.
- MILLAR, T. J., **Royal Astronomical Society**, vol. 259, p. 35P-39P, 1992.
- MIMURA, K., **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, Issue 3, p.579-591, 1995.
- MOUTOU, C., LEGER, A., D'HENDECOURT, L., **A&A**, v.310, p. 297, 1996.
- NIST CHEMISTRY WEBBOOK, Standard Reference Database, number 69, 2003.
- OMONT, A., **A&A**, v. 164, p. 159-178, 1986.
- PAPOULAR, R., CONRAD, J., GIULIANO, M., KISTER, J., MILLE, G., **A&A**, v. 217, p. 204, 1989.
- PEETERS, E., ALLAMANDOLA, L. J., BAUSCHLICHER, C. W., et al., **ApJ**, v. 604, p. 252-257, 2004.
- PILLING S., “*Fotoionização e Fotodissociação de Ácidos e álcoois em Regiões de Formação Estelar*”, D.Sc., IQ-UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- PUGET, J. L., LEGER, A., In: **Annual review of astronomy and astrophysics**, V. 27, p. 161-198, Palo Alto, CA, Annual Reviews Inc., 1989.
- RENNIE, E.E., JOHNSON, C.A.F.,PARKER, J.E., et al., **Chemical Physics**, v. 229, p.107-123, 1998.
- RENNIE, E. E., KEMPGENS, B., KÖPPE, H. M., et al., **Journal of Chemical Physics**, V. 113, Issue 17, p. 7362-7375, 2000.

- ROSENSTOCK, H.M., DANNACHER, J., LIEBMAN, J.F., **Radiat. Phys. Chem.**, v. 20, p. 7, 1982.
- ROUEFF, E., TINE, S., COUDERT, L.H., et al., **A&A**, v. 354, p. L63, 2000.
- RUHL, E., PRICE, S.D., LEACH, S., **J. Phys. Chem.**, v. 93, p. 6312, 1989.
- RUITERKAMP, R., COX, N. L. J., SPAANS, M., KAPER, L., FOING, B. H., SALAMA, F., EHRENFREUND, P., **Astronomy and Astrophysics**, v. 432, Issue 2, p.515-529, 2005.
- SAKATA, A., WADA, S., TANABE, T., ONAKA, T., **ApJ Letters.**, v.287, p. L51, 1984.
- SANTOS, A.C. F., LUCAS, C. A., DE SOUZA, G.G.B., **J. eletr. Spectrosc Relat. Phenom**, v. 115, p. 114-116, 2001.
- SCHULLS, N. S., CANIZARES, C., HUENEMOERDER D., et al., **ApJ**, v. 549, p. 441, 2001.
- SCHUTTE, W.A., TIELENS, A.G.G.M., ALLAMANDOLA, L.J., **ApJ**, v. 415, p. 397, 1993.
- SCOTT A.D., DULEY W.W., JAHANI H.R., **ApJ Lett.** v. 490, p. L175, 1997.
- SCOTT, G. B. I., FAIRLEY, D. A., FREEMAN, C. G., et al., **J. Phys. Chem.**, v. 101, p. 4973, 1997.
- SELLGREN, K., **ApJ**, v. 277, p. 623, 1984.
- SIMON, M., LEBRUM, T., MARTINS, R., et al., **Journal of Phys. Chem.**, v. 97, p. 5228, 1993.
- SMITH, GREGORY P., **American Astronomical Society**, DPS meeting 38, 2006.
- TEIXEIRA, T.C., DEVLIN, J.P., BUCH, V., EMERSON, J.P., **A&A**, v. 347, p. L19, 1999.
- TIELENS, A. G. G. M., In: **Carbon in the Galaxy: Studies from Earth and Space**, v. 59, Issue 3, p. 579-591, 1990.
- TIELENS, A. G. G. M. & ALLAMANDOLA, L. J., In: **Interstellar Process**, ed; D. J. Hollenbach & H. A. Thronson, Dordrech; Reidel, 397, 1987.
- TIELENS, A. G. G. M., **Planetary nebulae: proceedings of the 155 Symposium of the International Astronomical Union**, held in Innsbruck, Austria, July, 1992.
- TURNER, B.E., **ApJ S**, v. 136, p. 579, 2001.
- VAN DER HART, W.J., **Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes**, v. 171, p. 269, 1997.
- VAN KERCKHOVEN C., HONY S., PEETERS E., et al., **A&A**, v. 357, p. 1013, 2000.
- VERSTRAETE, L., LEGER, A., D'HENDECOURT, L., DEFOURNEAU, D., DUTUIT, O., **A&A**, v. 237, p. 436, 1990.
- VERSTRAETE, L., PUGET, J.L., FALGARONE, E., et al., **A&A**, v. 315, p. L337, 1996.
- VOIT, G.M., **Mon. Not. Astrom. Soc.**, v. 258, p. 841-848, 1992.



- WILEY, W.C., MACLAREN, I.H., **Ver. Sci. Instrum.**, v. 26, p. 1150, 1955.
- WILLIAMS, G. P., “Electron Binding Energies”, **Lawrence Berkeley National Laboratory**, Pub-490 Ver.2, 1999.
- WILSON, E. H. & ATREYA, S. K., **Journal of Geophysical Research**, v. 108, p. 5014, 2003.
- WOODS, P. M., MILLAR, T. J., ZIJLSTRA, A. A., HERBST, E., **ApJ**, v. 574, p. L167-L170, 2002.
- WOODS, P. M., SCHÖIER, F. L., NYMAN, L.-Å., OLOFSSON, H., **A&A**, v.402, p.617-634, 2003.
- WOON, D. E., **ApJ**, v. 571, L177, 2002.
- ZOMBECK, M. V., “**Handbook of space Astronomy and Astrophysics**”, 2<sup>nd</sup> ed., Cambridge University Press.