

## PROCESSO DE EXCITAÇÃO DE UM HIDROCARBONETO AROMÁTICO POLICÍCLICO (PAH)

WILLIAM DA SILVA CHAVES<sup>1</sup>;  
FABRICIO FERRARI<sup>2</sup>; DINALVA AIRES SALES<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande FURG – [william.chaves.rs@gmail.com](mailto:william.chaves.rs@gmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande FURG – [fabricao.ferrari@gmail.com](mailto:fabricao.ferrari@gmail.com)

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio Grande FURG – [dinalvaires@gmail.com](mailto:dinalvaires@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

A Mecânica Estatística, por motivos históricos, foi desenvolvida inicialmente para prever propriedades macroscópicas de sistemas em equilíbrio termodinâmico. Nos últimos anos, graças a avanços significativos e paralelos em técnicas experimentais, teórica e observacionais, grande avanços foram feitos em nossa compreensão, do papel que os materiais aromáticos desempenham no meio interestelar (ISM).

Antigamente, a possível existência de uma população abundante de moléculas grandes e ricas em carbono no ISM era impensável, hoje, as inconfundíveis assinaturas espectroscópicas de infravermelho médio (IR médio) de moléculas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) -moléculas grandes para os padrões da química interestelar tradicional - são reconhecidos em todo o Universo. Vale ressaltar que, no ecossistema terrestre os PAHs são produzidos pela queima de combustíveis fósseis, já no meio interestelar, que é o foco desse trabalho, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos estão associados com emissões no infravermelho médio, e já foram detectadas por telescópios espaciais. O presente trabalho tem como objetivo abordar os conceitos básicos de microcânonicos do sistema aplicados a um hidrocarboneto aromático policíclico (PAH) vibracionalmente excitado, a uma temperatura da molécula podendo variar de 2000 K para 10 K, tais dados obtidos a partir do Banco de Dados da NASA Ames PAH IR SPECTRAL (PAHdb), no qual nos deteremos ao uso da modelagem computacional da molécula.

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) são uma família de moléculas planas, em outras palavras, são estruturas constituídas principalmente por múltiplos anéis de Benzeno (WOODS, P. M. et al, 2003) unidos por meio de ligações duplas alternadas chamadas de tipo aromático. Portanto, os PAHs são 'semicondutores' e suas propriedades ópticas na faixa de UV são dominadas por transições eletrônicas e em comprimentos de onda IR por transições vibracionais (TIELENS, A. G. 2005). Nuvens de poeira existente nas galáxias absorve energia da luz estelar; a energia absorvida é então redistribuída nos comprimentos de onda de infravermelhos (IR) e de longitude de infravermelhos (FIR) (DRAINE, B. T., 2010). Em particular, a emissão IR por PAHs é realmente um processo de fluorescência IR em que a absorção de um único fóton UV leva à excitação eletrônica, esta energia eletrônica é transferida para o coletor vibracional da molécula e é eventualmente irradiado através dos modos vibracionais das espécies (TIELENS, A. G. 2005).

Ensemble microcanônico e canônico é uma forma de expor problemas em física estatística, que inclui a fixação do número, volume e temperatura das partículas em um sistema macroscópico, este é um ensemble estatístico que

descreve o microestado do sistema, em que o número, volume e a temperatura é fixa. Em contra partida, a Mecânica Estatística é uma teoria probabilística que estabelece a conexão entre os dois níveis de descrição o microscópico (Mecânica) e o macroscópico (Termodinâmica), sendo que o conceito central da termodinâmica é a entropia.

## 2. METODOLOGIA

No presente trabalho foram utilizados dados obtidos por meio da modelagem computacional. O objetivo das simulações computacionais é criar o entendimento dos fenômenos e das propriedades físicas, fazendo uso do controle sobre as condições experimentais do sistema estudado, com a vantagem de que cada aspecto das configurações do sistema possa ser examinado com detalhes (LANDAU, D. P. and BINDER, K. 2014). Métodos numéricos e simulações computacionais são uma ferramenta poderosa na física (LUSTING, R. 1989).

As características que compõem o espectro aparentemente universal de PAH contêm uma riqueza de informações sobre as condições nas regiões emissoras e a natureza dos portadores de PAH. Os dados espectroscópicos e as ferramentas que compõem o PAHdb foram usados para lidar com uma infinidade de questões astronômicas relativas a muitos tipos diferentes de objetos, o mesmo reúne espectros de simulações experimentais e computacionais do PAH.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estrutura de um PAH está intimamente ligada a sua estabilidade, sendo que os PAHs condensados centralmente estão entre os PAHs mais estáveis, pois sua estrutura permite a deslocalização completa de elétrons e verdadeiramente ligação aromática entre todos os átomos de carbono adjacentes, por sua vez a fórmula estrutural geral do PAHs condensado centralmente é  $C_{6r+2}H_{6r+4}$  com  $3r^2 - 3r + 1$  ciclos hexagonais arranjados em anéis  $r - 1$  ao redor do ciclo central.

Quando uma molécula ou átomo absorve um fóton de energia  $h\nu$  isso pode induzir nas camadas de valência ou 3 na camada interna processos de excitação (NEVES, R. d. S. 2007). Para analisar as observações das características de emissão IR temos que ser capazes de relacionar a energia do fóton FUV absorvida com a "temperatura" do emissor. Lembrando que, o mecanismo da emissão presente na interação da luz com grãos interestelares é diferente, pois quando um fóton UV interage com uma molécula, essa logo é aquecida à altas temperaturas e depois resfria com a emissão de um fóton IR (TIELENS, A. G. 2005). A molécula de PAH neutra no estado fundamental eletrônico ( $S_0$ ) pode absorver UV fótons de energias bastante específicas, correspondendo a transições eletrônicas discretas, levando a molécula até o estado  $S_1$ ;  $S_2$  ou superior como demonstrou a figura 2 onda entre 4000 e 400  $cm^{-1}$  e o infravermelho distante (FIR) que absorve na região abaixo de 400  $cm^{-1}$  (B. Stuart, 2000).

A região do MIR é a mais utilizada nas análises químicas e as bandas mais conhecidas no infravermelho médio relacionadas aos PAH's são: 3.3, 6.2, 7.7. 8.6 e 11.3  $\mu m$ : O movimento dos átomos que constituem as moléculas resulta em vibrações moleculares e rotações, vale ressaltar que os principais modos vibracionais são: de deformação axial (alongamento) e de deformação angular (curvatura). As deformações axiais são oscilações radiais das distâncias entre os

núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações, podendo ocorrer no plano ou fora do plano da ligação química.

Para avaliar a temperatura relacionada à excitação vibratória do PAH, é necessário recorrer ao sistema canônico (energia flui, média  $kT$  é fixa) e microcanônico (energia fixa). Um sistema microcanônico com graus de liberdade pode ser descrito por coordenadas  $q_i$ , e os momentos associados,  $p_i$  e sua evolução é governada por seu Hamiltoniano  $H(p,q)$ , na mecânica estatística, toda a ação acontece no espaço de fase medido por essas coordenadas e momentos. A temperatura microcanônica,  $T_m$ , pode então ser definida através da relação:

$$\frac{1}{kT_m} = \frac{1}{k} \frac{dS}{dE} = \frac{d \ln[\rho(E)]}{dE}$$

Após usar a expressão para a densidade de estados no qual isto resulta em:

$$T_m \simeq 2000 \left( \frac{E(\text{eV})}{N_c} \right)^{0.4} K$$

Com  $E$  em elétron volts. Esta equação é aproximadamente válida durante o faixa de 35–1000 K (dentro de 10%), mas deteriora-se rapidamente fora desses limites (A. G. Tielens, 2005). Um PAH interestelar vibracionalmente excitado é um sistema com constante energia e, portanto - em termos de mecânica estatística - forma um microcanônico, de acordo com a Figura 1 de uma molécula pequena apresenta o espectro de emissão calculado usando um modelo de emissão de temperatura (1000K) fixa e cada transição convolvida com um perfil de emissão Gaussiano em concordância com a bibliografia.

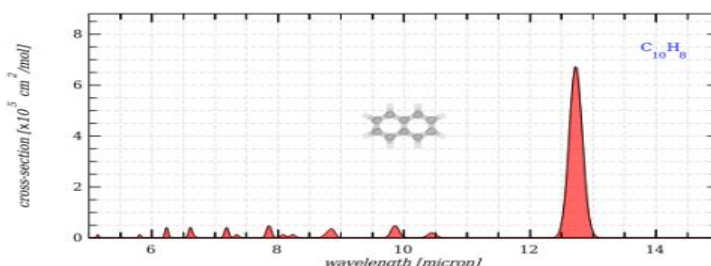


Figura 1. Espectro de emissão calculado usando um modelo de emissão de temperatura fixa e cada transição convolvida com um perfil de emissão Gaussiano com um FWHM de  $15,0 \text{ cm}^{-1}$ . FONTE: NASA Ames PAH

Após os cálculos executados pela simulações computacionais, pode-se visualizar na figura 2 os modos vibracionais característicos da molécula do Naftaleno e seu espectro eletromagnético. O espectro está normalizado pelo pico de maior intensidade e lembrando que na região  $3,15 \mu\text{m}$  a molécula apresenta um pico de emissão relacionado ao modo vibracional de deformação angular simétrica.

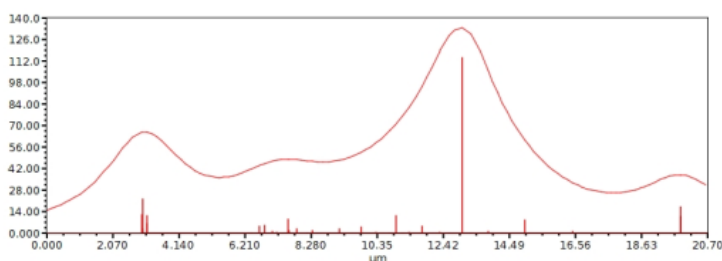


Figura 2. Espectro no Infravermelho da molécula do Naftaleno obtido através do software Gabedit.

A PAH que acabou de absorver um fóton FUV está realmente em um estado microcanônico com um poço energia definida, as molécula de PAH, podem variar de 2000 K para 10 K muito rapidamente ( $\sim 2$ ) e assim ficar até uma nova interação com um fóton UV.

#### 4. CONCLUSÕES

Este trabalho realizou uma breve descrição a respeito do formalismo do ensemble microcanônico do sistema aplicados a um hidrocarboneto aromático policíclico (PAH) vibracionalmente excitado, analisamos também a excitação eletrônica por fótons de UV de uma molécula pequena. Percebemos que toda a teoria dos ensembles estatísticos aplica-se muito bem a esses sistemas.

Demonstramos ainda que, moléculas de PAH podem ser descritas por meio das equações do ensemble e para avaliar a temperatura relacionada à excitação vibratória do PAH, é necessário recorrer ao sistema canônico e microcanônico, dado que na mecânica estatística a temperatura está conectada a energia média de um sistema e foi possível analisar a energia de emissão no infravermelho médio (MIR) por uma molécula de PAH. Em síntese, a mecânica estatística por meio de cálculos probabilísticos, mostrou-se bastante conveniente para abordar os conceitos de microcanônicos do sistema aplicados a um hidrocarboneto aromático policíclico (PAH) vibracionalmente excitado.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- TIELEN, A. G. *The physics and chemistry of the interstellar medium* (Cambridge University Press, 2005).
- START, B. *Infrared spectroscopy*, Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology(2000).
- DRAINE, B. T. *Physics of the interstellar and intergalactic medium*, Vol. 19 (Princeton University Press, 2010).
- D. A. Stariolo, *Mecânica estatística*, Programa de PósGraduação em Física (2014).
- LANDAU, D. P. and BINDER, K. *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics* (Cambridge university , 2014).
- WOODS, P. M. MILLAR, T. J. HERBST, E. and ZILSTRA, A. A. *The chemistry of protoplanetary nebulae*, *Astronomy & Astrophysics* **402**, 189 (2003)
- R. d. S. Neves, *Fotodestruição do benzeno em ambientes interestelares*,(2007).
- LUSTIG, R. *Microcanonical monte carlo simulation of thermodynamic properties*, *The Journal of chemical physics* **109**, 8816 (1998).
- SLINAS, S. R. *Introdução a física estatística vol. 09* (Edusp, 1997).