

MODELAGEM COMPUTACIONAL DO HIDROCARBONETO AROMÁTICO POLICÍCLICO $C_{40}H_{18}$ E SUAS IMPLICAÇÕES ASTROFÍSICAS

LUAN R. SANTOS-PEREIRA¹; VITOR AVELANEDA²; DINALVA A. SALES³

Universidade Federal do Rio Grande – FURG– luanricardo232@gmail.com

Universidade Federal do Rio Grande – FURG – avelaneda.vitor@gmail.com

Universidade Federal do Rio Grande – FURG– dinalvaires@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O estudo dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs) é de fundamental importância para a compreensão da evolução química do Universo. Estima-se que até 15 % do carbono presente no meio interestelar (ISM) esteja na constituição dessas moléculas, tornando-as o material orgânico dominante no espaço (EHRENFREUND et al., 2006). Essas moléculas estão amplamente distribuídas em quase todos os ambientes astrofísicos, incluindo gás, poeira e iluminação por fótons ultravioleta (TIELENS, 2008). Além disso, podem ser responsáveis por até 50 % da luminosidade emitida na região espectral do Infravermelho Médio (MIR) em objetos galácticos e extragalácticos (LI, 2004), destacando-se as bandas mais intensas localizadas em 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.3 e 12.7 μm . Devido a abundância dessas macromoléculas, elas podem ser usadas como traçadores do estágio de evolução das galáxias, principalmente no caso das galáxias *Starbusts* e *Seyfert* (SALES et. al., 2010; CANELO et. al., 2018).

Para compreendermos como essas moléculas se comportam no ISM, utilizamos a química quântica como meio de estudo, utilizando diversos recursos computacionais para simular as características dos PAHs no universo. Dentre esses recursos computacionais existem alguns tipos de métodos para fazer o cálculo de estruturas eletrônicas, um dos mais conhecidos é a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). A DFT é um poderoso método usado na Mecânica Quântica para calcular as propriedades eletrônicas de sistemas atômicos e moleculares. As vantagens de utilizar esse método são inúmeras, dentre elas está o menor poder computacional comparado com outros métodos *ab initio*, permitindo assim fazer cálculos com sistemas maiores, a DFT é capaz de reduzir as coordenadas do orbital para apenas x, y e z, diminuindo o custo computacional (MIRANDA et al., 2019). Além disso, esse método pode ser aplicado em diferentes sistemas, desde moléculas a sistemas sólidos, tornando-se um método versátil para várias áreas do conhecimento. Esse método se torna eficaz também pois leva em consideração no seu cálculo os efeitos eletrônicos de interação de trocas que descrevem sistemas quânticos, que são muito importantes para a compreensão do mundo quântico.

Neste estudo abordaremos as características do PAH Dypyreno - (1,3;10,2) (1",3",5,7) Pyrene com fórmula molecular de ($C_{40}H_{18}$) tendo como referência o *NASA Ames PAH IR Spectroscopic Data-base* (PAHdb, BAUSCHLICHER et. al., 2018), onde faremos a comparação do espectro IR modelado neste trabalho com o espectro experimental fornecido pelo PAHdb, a fim de validar as bandas de emissão predominantes no $C_{40}H_{18}$.

2. METODOLOGIA

Para modelar a molécula $C_{40}H_{18}$, foram realizados os seguintes processos, conforme apresentado na Figura 1. Inicialmente, desenhamos e otimizamos a

estrutura da molécula utilizando o software Gabedit (ALLOUCHE, 2011). Essa ferramenta permite montar a estrutura 3D da molécula, fornecendo uma base sólida para a aplicação do cálculo computacional. Em seguida, avançamos para o cálculo das propriedades físico-químicas da molécula, utilizando o software ORCA 4.2.1 (NEESE, 2012) e a abordagem da DFT. Os parâmetros de entrada utilizados estão detalhados na Tabela 2, e o conjunto de base escolhido foi o 6-31G**, conhecido por sua capacidade de fornecer resultados precisos e próximos dos observados experimentalmente (ROSA et al., 2021).

Figura 1: Fluxograma contendo os principais processos da modelagem do $C_{40}H_{18}$.

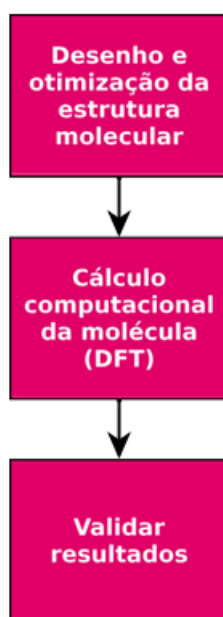


Tabela 1: Parâmetros de entrada para o cálculo realizado pelo ORCA.

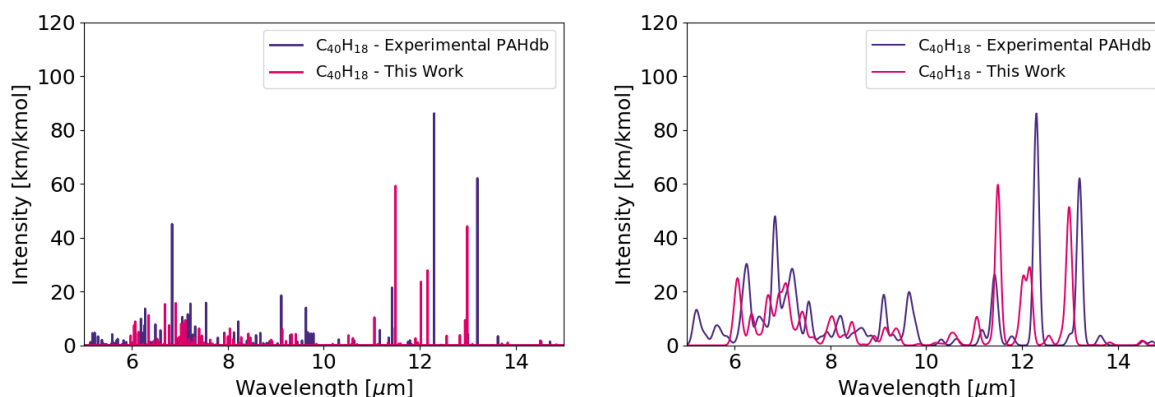
Parâmetro	Escolha
Tipo de trabalho	Frequências
Tipos de método	Funcionais híbridos
Método	B3LYP
Estado excitado	Não

Fonte: Autores

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Depois da execução do cálculo pelo Orca, temos como resultado diversas informações, tais como orbitais moleculares, espectro eletrônico e o espectro infravermelho. Na Figura 2 apresentamos o espectro modelado do $C_{40}H_{18}$ em rosa, o espectro experimental obtido pelo PAHdb em roxo.

Figura 2: Comparação entre espectro modelado e experimental. Na esquerda temos os espectros sem alargamento de banda, e na direita temos os espectros com uma largura a meia altura (FWHM) de 15 cm^{-1} .



Nota-se que o espectro modelado tem pequenas variações em posição de comprimento de onda e intensidade com relação ao espectro experimental, isso pode estar associado às aproximações que o DFT utiliza para realizar o cálculo dos orbitais, principalmente os associados aos *basis set*. BAUSCHLICHER et. al. (2018) propõe valores de fator de escala entorno 0.961 - 0.979 minimizando as diferenças entre os espectros em até 6.2 % para o 6-31G**. Essa precisão é suficiente para obter informações sobre observações astronômicas, tendo em vista que os alargamentos dos instrumentos astronômicos têm valores maiores que 15 cm^{-1} .

4. CONCLUSÕES

Ao longo dos anos com o avanço da Astroquímica, diversas ferramentas têm evoluído, a fim de melhorar e aprimorar o poder computacional, e com isso tornando os resultados além de mais precisos, mais rápidos de serem processados. A modelagem que foi realizada nos deu a possibilidade de identificar as bandas de emissão predominantes no $\text{C}_{40}\text{H}_{18}$, bem como concluir características nas frequências vibracionais encontradas, mostrando a eficiência do método. Nossos resultados se mostraram bem satisfatórios e semelhantes ao espectro de referência, além de possibilitar a identificação de emissões no intervalo relevante para o estudo de galáxias ativas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOUCHE, A. R. Gabedit—a graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of computational chemistry**, Wiley Online Library, v. 32, n. 1, p. 174–182, 2011.

BAUSCHLICHER, Charles W. et al. The NASA Ames PAH IR spectroscopic database: Computational version 3.00 with updated content and the introduction of multiple scaling factors. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 234, n. 2, p. 32, 2018.

CANELO, C. M. et al. Variations in the $6.2\text{ }\mu\text{m}$ emission profile in starburst-dominated galaxies: a signature of polycyclic aromatic nitrogen heterocycles (PANHs)?.

Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, v. 475, n. 3, p. 3746-3763, 2018.

EHRENFREUND, Pascale et al. Experimentally tracing the key steps in the origin of life: The aromatic world. **Astrobiology**, v. 6, n. 3, p. 490-520, 2006.

LI, A. Interaction of Nanoparticles with Radiation. In: Witt, A. N.; Clayton, G. C.; Draine, B. T. (Ed.). **Astrophysics of Dust**. [S.l.: s.n.], 2004. (Astronomical Society of the Pacific Conference Series, v. 309), p. 417.

MIRANDA, B. M. A. et al. Estudo da emissão do benzeno em galáxias usando a teoria do funcional de densidade. **Revista Mundi Engenharia, Tecnologia e Gestão** (ISSN: 2525-4782), v. 4, n. 2, 2019.

NEESE, F. The orca program system. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, Wiley Online Library, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.

ROSA, R. C. D. et al. Análise computacional do hidrocarboneto aromático policíclico antraceno e sua aplicação na astroquímica. **Cadernos de Astronomia**, v. 2, n. 2, p. 132–132, 2021.

SALES, D. A.; PASTORIZA, Miriani Griselda; RIFFEL, Rogério. Polycyclic aromatic hydrocarbon and emission line ratios in active galactic nuclei and starburst galaxies. **The Astrophysical Journal**, v. 725, n. 1, p. 605, 2010.

TIELENS, A.G.G.M. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. **Annu. Rev. Astron. Astrophys.**, v. 46, p. 289-337, 2008.