

Física e a Química do Meio Interestelar

Mestrado e Doutorado em Física e Astronomia

Livro texto: Physics and chemistry of the interstellar medium – A. G. G. M. Tielens (2004)

Prof. Dr. Sergio Pilling

Aluno: Will Robson Monteiro Rocha

03 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

3.1 Introdução

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (*Policyclic Aromatic Hydrocarbons – PAH's*) são moléculas grandes que contêm anéis aromáticos. No ecossistema terrestre eles são produzidos pela queima de combustíveis fósseis. No meio interestelar, que é o foco desse trabalho, eles estão associados com emissões no infravermelho médio, e já foi detectadas por telescópios espaciais.

O Satélite Astronômico no Infravermelho (*Infrared Astronomical Satellite – IRAS*), foi o primeiro a detectar uma emissão em 12 μm no meio interestelar difuso, onde a temperatura da poeira está em equilíbrio radiativo está em equilíbrio radiativo com a radiação estelar e devida à sua temperatura não deveria emitir neste comprimento de onda. A solução para esse problema está na capacidade térmica limitada de grandes moléculas, com 20 – 100 átomos de carbono. Esse tipo de molécula pode ser aquecida à altas temperaturas e resfria através da emissão no infravermelho médio pelos modos vibracionais.

Neste capítulo vamos tratar da estrutura dos PAH's, do seu mecanismo de emissão no infravermelho e da sua distribuição de temperatura, destacando sua variação. Além disso mostraremos alguns exemplos relacionados com observações de PAH's no meio interestelar.

3.2 Estrutura dos PAH's

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos pertencem à família das moléculas planares, contendo átomos de carbono arranjados em uma estrutura semelhante à uma colmeia e ligações com átomos de carbono. A Figura 4.1 mostra alguns exemplos de PAH's com ligações de até quatro átomos de hidrogênio. Essa Figura mostra também a molécula de antraceno, que é do tipo catacondensado e a molécula de coroneno, do tipo pericondensado.

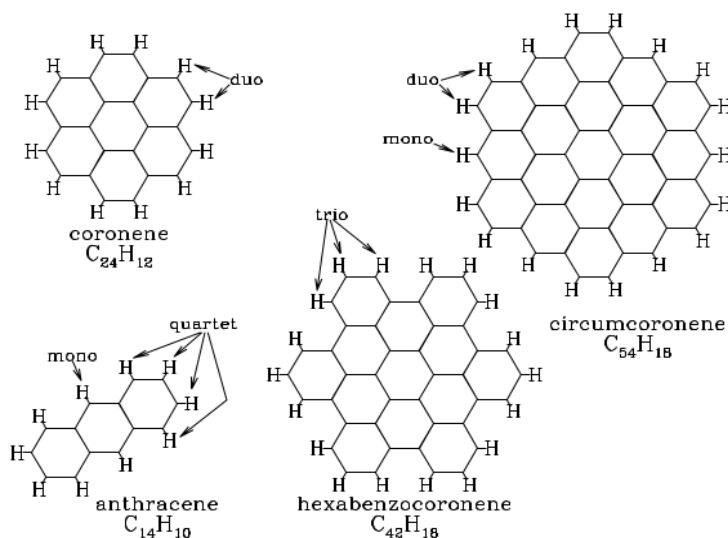


Figura 4.1: Estrutura de quatro PAH's mostrando ligações com um a quatro átomos de hidrogênio. Fonte: Draine 2011.

A estrutura planar dessas moléculas está relacionada com as três ligações do tipo *sigma* – σ entre átomos de C e H. A quarta ligação é do tipo π . A classe dos pericondensados contém átomos de C que são membros de três anéis separados, tornando uma estrutura fechada. Por outro lado, as estruturas mais abertas, são da classe dos catacondensados. Considerando a classe dos pericondensados, é possível calcular a área superficial e o raio dessas moléculas, usando as seguintes equações:

$$\sigma_{PAH} = 5 \times 10^{-16} N_C \text{ cm}^2 \quad (4.1a)$$

$$a_{PAH} = 0.9 \times 10^{-8} N_C^{1/2} \text{ cm} \quad (4.1b)$$

onde N_C é o número de átomos de carbono da molécula.

Usando a Equação 4.1b, podemos observar que uma molécula de PAH com apenas 50 átomos de C, possui um tamanho de cerca de 0.0006 μm . Para efeitos comparativos, o tamanho da poeira interestelar derivada das medidas de extinção, varia entre 0.005 – 1.0 μm . No entanto, ainda se sabe qual a fração do C interestelar que está incorporada nas moléculas de PAH. Draine & Li (2007), sugere que esse valor varia entre 10 – 15% em moléculas com até 500 átomos de C em sua estrutura. Além disso é importante dizer que os PAH's do meio interestelar podem não ser tão perfeitos quanto àqueles apresentados na Figura 4.1. De acordo com Hudgins et al. 2005, algumas moléculas podem não ter um átomo de H, ou talvez esse átomo substituído por radicais como OH e CN, ou ainda por um átomo de N.

3.3 Emissão IR por moléculas PAH

Para analisar as características de emissão no infravermelho dos PAH's, é necessário entender a interação da luz com grandes moléculas. O mecanismo dessa emissão é diferente daquele presente na interação da luz com grãos interestelares, porque 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. A molécula permanece fria até que um novo fóton UV interaja novamente.

3.3.1 Fotofísica de PAH's

Uma molécula neutra de PAH no singlete do estado eletrônico fundamental (S_0) pode absorver fótons UV em diferentes faixas específicas de energia, levando a molécula para estados mais elevados, como S_1 , S_2 ou maior, como mostrado na Figura 4.2.

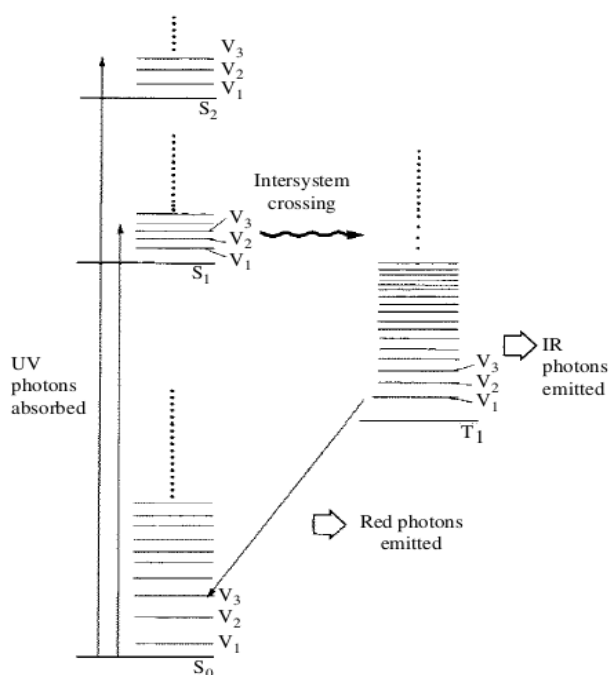


Figura 4.2: Diagrama esquemático dos níveis de energia para uma molécula neutra de PAH, ilustrando os vários canais de excitação e relaxamento radiativo. **Fonte:** Tielens 2004.

Após a excitação eletrônica ocorre uma variedade de processos de relaxamento. Um dos processos que podem ocorrer é o Intersystem crossing, mostrado na Figura 4.2. Através disso, a molécula passa um estado vibracional excitado de um estado eletrônico com multiplicidade diferente (S_1 – singleto $\rightarrow T_1$ – tripleto). Esse processo é seguido cascatas de relaxamento radiativo até o nível fundamental novamente. Se a molécula passou pelo Intersystem crossing, ela ficará um determinado tempo excitada e ao decair emitirá fótons no infravermelho, associados ao relaxamento vibracional e depois emitirá um fóton no visível.

3.3.2 Excitação vibracional de PAH's

Para avaliar a temperatura relacionada à excitação vibracional de PAH's é necessário recorrer à alguns conceitos de mecânica estatística, tais como sistema canônico e microcanônico. No microcanônico a energia do sistema é fixada, enquanto que no canônica, a média da energia é que é avaliada, pois são permitidas pequenas flutuações. Tielens 2004, faz uma discussão detalhada desses sistemas, mas aplicando os conceitos à uma molécula de PAH, pode-se dizer que quando ela absorve um fóton UV, o sistema em questão é microcanônico.

Usando um grande conjunto de limitações, para aproximar uma molécula de PAH à um sistema canônico, a energia desse sistema, após interagir com um fóton UV é dada por:

$$T_m \simeq 2000 \left(\frac{E(\text{eV})}{N_c} \right)^{0.4} K, \quad (4.2)$$

onde $E(\text{eV})$ é a energia do sistema em eV e N_c o número de átomos de carbono do sistema. Essa equação é válida no intervalos entre 35 – 1000 K. A energia associada a um comprimento de onda pode ser dada por: $E(\text{eV}) = 1.24/\lambda(\mu\text{m})$.

3.3.3 Distribuição de temperatura do PAH

A Figura 4.3 ilustra como que a temperatura do PAH varia com o seu tamanho. À medida que o tamanho das espécies diminui, as flutuação de temperatura se tornam mais evidentes. As molécula de PAH, podem variar de 2000 K para 10 K rapidamente, e assim ficar até uma nova interação com um fóton UV.

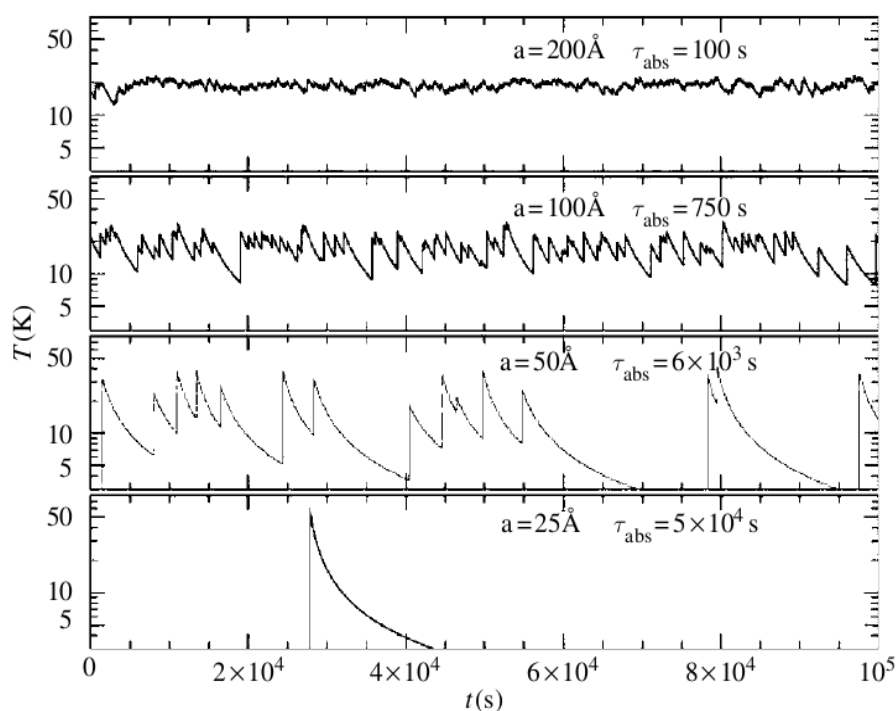


Figura 4.3: Comportamento da temperatura dependente do tempo para moléculas de PAH. O eixo x corresponde à aproximadamente um dia. **Fonte:** Draine 2003.

3.4 Características no infravermelho de moléculas de PAH

As bandas de emissão das moléculas de PAH passaram quase uma década sem serem determinadas. Inicialmente eram chamadas de *unidentified infrared band (UIR)*. No entanto, após telescópios espaciais como o IRAS e o ISO (*Infrared Space Observatory*) essas bandas foram identificadas. As bandas mais conhecidas no infravermelho médio relacionadas aos PAH's são: 3.3, 6.2, 7.7, 8.6 e 11.3 μm . No entanto, outras menos intensas que as anteriores foram detectadas, como: 3.4, 5.25, 6.9, 12.7, 16.4 μm . A Figura 4.4 mostra dois exemplos de regiões que contêm os perfis de emissão dos PAH's.

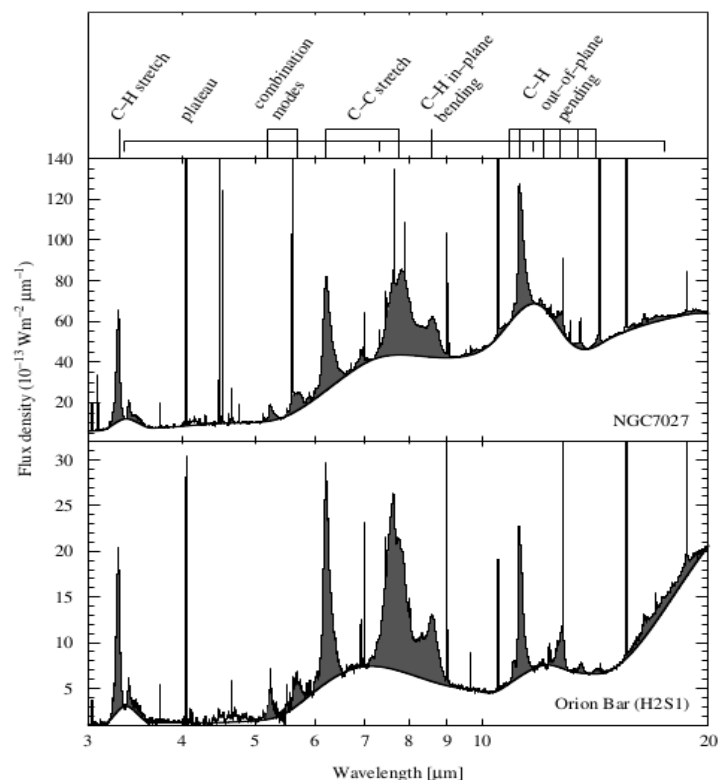


Figura 4.4: Espectro de PDR's associadas com a NGC7027 e a Barra de Órion, mostrando as características de emissão no infravermelho médio (sombreadas). As linhas estreitas são linhas de recombinação de HI, linhas rotacionais e ro-vibracionais de H₂ puro, e linhas atômicas da estrutura fina. O painel de cima indica os modos vibracionais associados à PAH's. **Fonte:** Tielens 2004.

Tabela 4.1: Características de emissão e interestelares de PAH. **Fonte:** Tielens 2004.

Band	Assignment
3.3 μm	aromatic C-H stretching mode
3.4 μm	aliphatic C-H stretching mode in methyl groups C-H stretching mode in hydrogenated PAHs hot band of the aromatic C-H stretch
5.2 μm	combination mode, C-H bend and C-C stretch
5.65 μm	combination mode, C-H bend and C-C stretch
6.0 μm	C-O stretching mode (?)
6.2 μm	aromatic C-C stretching mode
6.9 μm	aliphatic C-H bending modes
7.6 μm	C-C stretching and C-H in-plane bending modes
7.8 μm	C-C stretching and C-H in-plane bending modes
8.6 μm	C-H in-plane bending modes
11.0 μm	C-H out-of-plane bending modes, solo, cation
11.2 μm	C-H out-of-plane bending modes, solo, neutral
12.7 μm	C-H out-of-plane bending modes, trio, cation (?)
13.6 μm	C-H out-of-plane bending modes, quartet
14.2 μm	C-H out-of-plane bending modes, quartet
16.4 μm	in-plane and out-of-plane C-C-C bending modes in pendant ring (?)
<i>Plateaus</i>	
3.2-3.6 μm	overtone and combination modes, C-C stretch
6-9 μm	blend of many C-C stretch and C-H in-plane bend modes ^a
11-14 μm	blend of C-H out-of-plane bending modes ^a
15-19 μm	in-plane and out-of-plane C-C-C bending modes

A região em 3 μm da Figura 4.4 está relacionada aos modos de alongamento da ligação C – H. Alongamentos entre C – C estão nos intervalos entre 6.1 – 6.5 μm . Vibrações envolvendo ainda C – C então entre 6.5 – 8.5 μm e modos abanando (*wagging*) estão entre 8.3 – 8.9 μm . O intervalo entre 11 – 15 μm é característico da ligação C – H fora do plano. A Tabela 4.1 resume as características de emissão associadas com cada tipo de ligação.

Outra característica importante no infravermelho é a carga dos PAH's. Além de pequenos desvios nas bandas de emissão dessas moléculas, a ionização delas também altera o espectro de emissão que há de ser observado. A Figura 4.5 compara a absorvância de espécies neutras de PAH com espécies catiônicas.

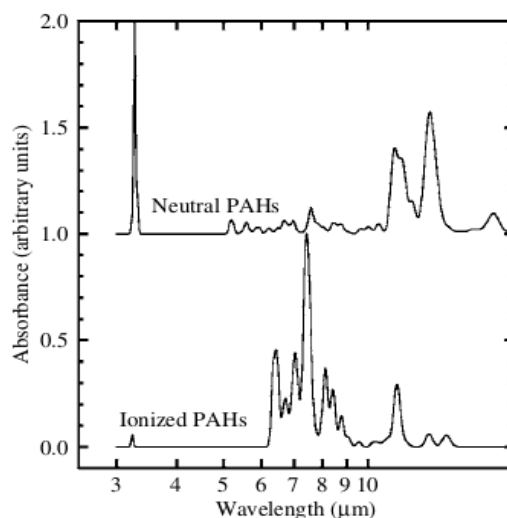


Figura 4.5: Comparação entre a absorvância de um PAH neutro com a mesma espécie catiônica. A força dos modos C – C aumentou consideravelmente em relação com os modos C – H em 3 e 11 – 15 μm . **Fonte:** Tielens 2004.

3.5 Conclusões

Observamos que as bandas de emissão do PAH's no meio interestelar já estão bem compreendidas no meio científico, inclusive algumas espécies com componentes alterados ou faltando, como mostramos nesse trabalho. Vimos ainda que quando as moléculas de PAH absorvem um fóton UV, elas são aquecidas à altas temperaturas, o que excita a molécula para estados singletos mais elevados. O resfriamento dessas espécies é rápido, e emite fótons no infravermelho e também no visível, caso a molécula tenha passado pelo Intersystem crossing. Com a equação que aproxima a molécula de PAH de um sistema microcanônico é possível verificar a diferença da temperatura nesse sistema com aquela se fosse considerado um sistema clássico. As emissões dos PAH's são bem caracterizados no infravermelho médio, e outras bandas menos fracas também, devido à boa resolução dos instrumentos utilizados na detecção. Isso possibilitou verificar que algumas bandas podem apresentar um pequeno desvio do seu comprimento de onda efetivo e também perceber que espécies ionizadas apresentam um espectro diferente da espécie no estado neutro.

Referências

Draine, B. T. *Interstellar Dust Grains*. **Ann. Rev. Astr. Astrophysics**, 2003a.

Draine, B. T. & Li, A. *Infrared Emission from Interstellar Dust. IV. The Silicate-Graphite-PAH Model in the Post-Spitzer Era*. **ApJ**, 2007.

Draine, B. T. *Physics of the interstellar and intergalactic medium*. 2011.

Hudgins et al. *Variations in the Peak Position of the 6.2 μm Interstellar Emission Feature: A Tracer of N in the Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Population*. **ApJ**, 2005.

Tielens, A. G. G. M. *Physics and chemistry of the interstellar medium*. 2004.