



PROCESSO DE EXCITAÇÃO DE UM HIDROCARBONETO AROMÁTICO POLICÍCLICO (PAH)

*William da Silva Chaves¹(PG), Fabrício Ferrari² (PQ), Dinalva Aires Sales³ (PQ)

* willianchaves89@hotmail.com

Palavras Chave: Mecânica estatística; Hidrocarboneto Aromático Policíclico ; Molécula do Naftaleno.

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).

O presente trabalho tem como objetivo abordar os conceitos básicos de microcônicos 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.

Material e Métodos

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).

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 $C_{6r+2}H_{6r}$ 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

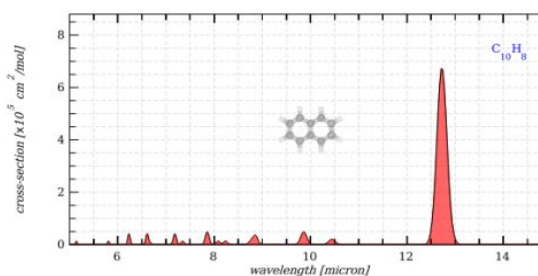
IR (TIELENS, A. G. 2005). A molécula de PAH neutra no estado fundamental eletrônico (S_0) pode absorver UV fótons de energias bastante específicas, correspondendo a transições eletrônicas discretas, levando a molécula até o estado S_1 ; S_2 ou superior como demonstrou a figura 2 onda entre 4000 e 400 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 μm : 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, media 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.

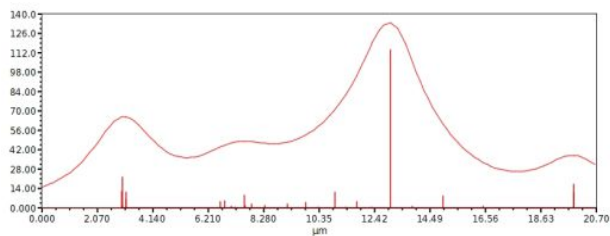
Um PAH interestelar vibracionalmente excitado é um sistema com constante energia e , portanto - em termos de mecânica estatística - forma um microcanônico, de acordo com a Figura 1 de uma molécula pequena apresenta o espectro de emissão calculado usando um modelo de emissão de temperatura (1000k) fixa e cada transição convolvida com um perfil de emissão Gaussiano em concordância com a bibliografia.

Figura 1. Espectro de emissão



Após os cálculos executados pela simulações computacionais, pode-se visualizar na figura 2 os modos

Figura 2. Espectro no Infravermelho da molécula do Naftaleno



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 (~ 2) e assim ficar até uma nova interação com um fóton UV.

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.

Agradecimentos

Agradeço a CNPq, a FURG, ao ASTROeSUL e aos professores e colegas.

¹D. A. Stariolo, Mecânica estatística, Programa de PósGraduação em Física (2014).

²DRAINE, B. T. *Physics of the interstellar and intergalactic medium*, Vol. 19 (Princeton University Press, 2010).

³LANDAU, D. P. and BINDER, K. *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics* (Cambridge university , 2014).

⁴LUSTIG, R. Microcanonical monte carlo simulation of thermodynamic properties, *The Journal of chemical physics* 109, 8816 (1998).

⁵SALINAS, S. R. *Introdução a física estatística vol. 09* (Edusp, 1997).

⁶START, B. Infrared spectroscopy, *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*(2000).

⁷TIELEN, A. G. *The physics and chemistry of the interstellar medium* (Cambridge University Press, 2005).

⁸WOODS, P. M. MILLAR, T. J. HERBST, E. and

⁹ZILSTRA, A. A. The chemistry of protoplanetary nebulae,