



# PRODUÇÃO DE ÍONS VIA DESTRUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS POR RAIOS X E A DETECÇÃO DE ÍONS MOLECULARES EM OBJETOS ESTELARES JOVENS

Thiago Monfredini

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Astronomia, orientada pela Profa. Dra. Heloísa M. Boechat-Roberty

URL do documento original: <http://urlib.net/>

> UFRJ Rio de Janeiro 2015

## **PUBLICADO POR:**

Universidade Federal do Rio de Janeiro





# PRODUÇÃO DE ÍONS VIA DESTRUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS POR RAIOS X E A DETECÇÃO DE ÍONS MOLECULARES EM OBJETOS ESTELARES JOVENS

Thiago Monfredini

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Astronomia, orientada pela Profa. Dra. Heloísa M. Boechat-Roberty

URL do documento original: <http://urlib.net/>

> UFRJ Rio de Janeiro 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Monfredini, Thiago.

Cutter Produção de íons via destruição de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos por raios X e a detecção de íons moleculares em objetos estelares jovens / Thiago Monfredini. – Rio de Janeiro : UFRJ, 2015.

xxii + 156 p.; ()

Tese (Doutorado em Astronomia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015. Ovientadore : Heleíca M. Bacebet Poberty.

Orientadora : Heloísa M. Boechat-Roberty.

1. Moléculas. 2. Meio Interestelar 3. Raios X. 4. Radioastronomia. 5. Experimentos. 6. Fotodissociação I. Título.

CDU 000.000



Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

Informar aqui sobre marca registrada (a modificação desta linha deve ser feita no arquivo publicacao.tex).

"When one discovers the fullness of emptiness, one wishes for nothing more".

ANTHONY PAUL MOO-YOUNG

Aos meus pais Ivanise e Gilberto e à minha irmã Aline

## AGRADECIMENTOS

Aproveitando ao máximo os espaços nesta obra onde podemos exercitar nossa liberdade poética, vamos a ela! :D

Agradeço ao eterno apoio, amizade e carinho de toda minha família, principalmente aos meus pais, Ivanise e Gilberto, e à minha irmã, Aline.

Certamente não estaria aqui sem os ensinamentos filosóficos do Racionalismo Cristão. Autoconhecimento é fundamental para o equilíbrio da mente e do espírito, então vai aqui meu agradecimento ao sr. Gilberto Silva e sua esposa, Iraci, pelo enorme compromisso com essa doutrina e pela maravilhosa presença ao longo dos anos.

Aos "irmãos" que adotei ao longo desses anos, Bárbara Heliodora, Flávia Carolina, Marcus Vinícius e o sr. Itamar Estevam: minha eterna gratidão.

Aos grandes companheiros dessa jornada acadêmica: Heidy, Amanda, Diego, Geisa, Raquel Boesso, João Paulo, Hélio, Bruno, Raquel Nascimento, Riano, Carlos, Diana Gama, Laura J. Lopes, Adriano Cerqueira, Jaqueline Vasconcelos, Sibylle Anderl, Laura Venutti, Alice Blanco, Natália Amarinho, Carolina Moura, Tatiana Moura, Mateus, Tereza, Karleyne, Letícia, Bruna. Cada um ao seu modo fez toda a diferença na minha existência. Obrigado pelas oportunidades de aprendizado nessa convivência, mesmo que breve! Lições que guardarei sempre.

Agradeço igualmente aos colaboradores Felipe Fantuzzi, Rafael Pinotti, Fábio, Yanna, Edgar, Marcelo Borges, Karín Delmestre, Isabel Aleman, Diana Andrade, Dinalva Sales, Sérgio Pilling, Luiza Rocco e Miriani Pastorizza, pela companhia, pelas discussões científicas e direcionamentos que fizeram tanta diferença neste trabalho!

Não posso deixar de agradecer à nação brasileira que, dando suporte à CAPES, à UFRJ, em particular ao Observatório do Valongo, e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, me concedeu a oportunidade desse estudo. Agradeço também a estas instituições, ao COSPAR (Comittee on Space Research) e ao IPAG (Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble, França), que contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional, este último tendo me recebido durante 3 meses para estudos. Agradeço aos seus quadros de funcionários (Cláudia, super-secretária!), professores e pesquisadores. Em especial, à minha orientadora, Heloísa M. Boechat e aos grandes colaboradores também orientadores, Wania Wolff e Bertrand Lefloch: o incentivo de vocês foi fundamental, muito obrigado por tudo!

## RESUMO

A radiação na faixa dos raios X, por ter um alto poder de penetração e destruição, pode causar mudanças significativas na rede de reações químicas em regiões de formação estelar, no envoltório de estrelas evoluídas e em regiões que circundam os núcleos ativos de galáxias, AGNs. Neste trabalho investigamos a interação de fótons de raios X, provenientes das linhas de luz do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), com os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e seus metilados, compostos onde um dos H's é substituído por um grupo metil (-CH<sub>3</sub>). Estudamos os processos de fotoionização e fotodissociação e a produção de íons duplamente carregados, com fótons na faixa de 270 a 310 eV, analisando os íons moleculares pela espectrometria do tempo de voo e usando a técnica de coincidência fotoelétron-fotoíon gerados pela interação. Através dos valores das seções de choque absoluta de fotoionização e fotodissociação, determinamos a taxa de produção de dicátions e o tempo de vida das moléculas no envoltório da estrela evoluída do ramo assintótico da gigantes (AGB), a TDra, onde foi detectada a emissão de raios-X. Utilizando fótons de mais altas energias (1900 e 2500 eV), analisamos os mesmos processos em regiões que circundam os núcleos ativos de galáxias (AGN). Através de uma colaboração com o grupo de pesquisadores do Institut de Planetologie et d'Astrofisique de Grenoble-Franca, buscamos a presença de íons moleculares nos dados observacionais de três regiões protoestelares, totalizando 4 objetos astrofísicos L1157-B2, NGC 1333 IRAS4a, HH2E e HH2H, associados a objetos de diferentes massas. Os espectros de rádio emissão, nas faixas do milimétrico e submilimétrico, foram obtidos com o radiotelescópio IRAM de 30 m e com o telescópio espacial Herschel. Detectamos a presenca dos íons moleculares como HCO<sup>+</sup> e N<sub>2</sub>H<sup>+</sup> que, provavelmente, foram formados também pela fotodestruição de compostos orgânicos por raios-X nestes objetos.

Palavras-chave: Meio Interestelar. Formação e destruição de Moléculas. Experimentos. Raios X.

## PRODUCTION OF IONS VIA DESTRUCTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS BY X-RAY AND THE DETECTION OF MOLECULAR IONS IN YOUNG STELLAR OBJECTS

### ABSTRACT

The radiation in X-ray range, due its high penetrating and destruction power, can cause significant changes in the chemical reactions network in star-forming regions, in the envelope of evolved stars and regions surrounding active galactic nuclei (AGNs). In this work, we investigate the interactions of X-ray photons, from the experimental lines of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and its methylated compounds, where one H is replaced by a methyl group  $(-CH_3)$ . We studied the photoionization and photodissociation processes and the production of doubly charged ions with photons in the range of 270 to 310 eV, analyzing molecular ions with the time of flight spectrometry and with the photoelectron-photoion coincidence technique. Through the values of the absolute cross sections of photo-ionization and photodissociation, we determined the dication production rates and half-life of the molecules in the envelope of a star in the asymptotic branch giant (AGB), T Dra, where X-ray emission has been detected. Using photons of higher energies (1900 and 2500 eV), we analyzed the same processes in regions surrounding the active nuclei of galaxies (AGN). Through a collaboration with the group of researchers from the Institut Planetologie et d'Astrofisique Grenoble-France, we seek the presence of molecular ions in the observational data from three protostellar regions, totaling 4 astrophysical objects L1157-B2, NGC 1333 IRAS4a, and HH2E and HH2H associated with objects of different masses. The spectra in the millimeter and submillimeter ranges were obtained with the IRAM-30 m and with the space telescope Herschel. We detected the presence of molecular ions such as  $HCO^+$  and  $N_2H^+$  that probably were also formed by photodestruction of organic compounds by X-rays in these objects.

Keywords: Interstellar Medium. Formation and Destruction of Molecules. Experiments. X-Ray.

## LISTA DE FIGURAS

		Pág.
1.1	Principais reservatórios de carbono	. 2
2.1 2.2	Crescimento de PAHs	. 5
23	Estágios de evolução protoestelar	. 0
2.3	Imagem e espectro de rajos X da estrela T-Tauri DG Tau	. 10
2.5	Esquema da estrutura de jatos, disco e emissão de raios X de DG Tau	. 12
2.6	Estrutura bipolar do vento da protoestrela L1157	. 14
2.7	Mapa de emissão de $HCO^+$ (1-0) de IRAS 4a	. 15
2.8	Mapas dos objetos HH associados à L1641N	. 16
2.9	Modelo de espectro de raios X produzidos por TW Hydrae	. 17
2.10	Componentes de um AGN	. 19
2.11	Espectro de raios X (0,2-10 keV) do AGN 5170 $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	. 19
2.12	Modelo unificado de AGNs	. 20
3.1	Espectro infravermelho da Barra de Órion e da NGC 7027	. 23
3.2	Modos Vibracionais	. 24
3.3	Estruturas de PAHs com diferentes números de hidrogênio adjacentes	. 26
3.4	Estruturas de PAHs superhidrogenados e com grupos metil	. 26
3.5	Estruturas de PAHs pericondensados e catacondensados	. 28
3.0	Times de fete disco sie sie meleorder	. 29
3.1 20	Pressage de digeociação libre répide	. 31 22
3.0 3.0	Evolução química de PAHs no moio interestalar	. JJ 35
3.10	Emissão de PAHs de acordo com sua carga e tamanho molecular	. 55
3.11	Seção de choque de absorção de IV de PAHs de acordo com a carga elétrica	. 38
4.1	Radiação de partículas carregadas	. 41
4.2	Hall Central do LNLS	. 42
4.3	Mapa esquemático do Hall Central do LNLS	. 42
4.4	Fluxo de fótons da linha SXS	. 43
4.5	Montagem experimental utilizada	. 45
4.6	Porta-amostra para líquidos	. 45

4.7	Porta-amostra para sólidos	46
4.8	Esquema de montagem para fase gasosa	46
4.9	Diagrama da discriminação de massas por tempo de voo	47
4.10	Foto do espectrômetro utilizado	50
4.11	Espectrômetro no interior da câmara de vácuo	50
4.12	Placa de microcanais	51
4.13	Espectro tempo de voo do metil-benzeno	53
4.14	Espectro PE2PICO do metil-benzeno	54
4.15	Espectro PEPICO: subtração do ruído de fundo	55
4.16	Espectro de massa do metil-benzeno	55
4.17	Seções de choque de fotoabsorção na ressonância da camada C1s	58
4.18	Seção de choque de fotoabsorção - diversos autores	60
4.19	Seção de choque vs. Número de carbono para as moléculas estudadas	61
5.1	Estrutura molecular do metil-benzeno	63
5.2	Espectros de massa do metil-benzeno	64
5.3	Espectro de massa do metil-benzeno devido à fótons de 285 eV	65
5.4	PIYs de metil-benzeno à fótons de 285 eV $\hfill \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	66
5.5	Comparação de PIYs de $CH_3^+$ , $C_2H_3^+$ , $C_3H_3^+$ , $C_4H_3^+$ e $C_5H_3^+$ entre benzeno e	
	metil-benzeno	67
5.6	Comparação de perda de H entre benzeno e metil-benzeno	68
5.7	Formação do propílio	69
5.8	Tolueno e fragmentos duplamente ionizados	70
5.9	Geometria adotada para a AGB T Draconis	73
5.10	Taxas de fotoionização e fotodissociação	74
5.11	Estrutura molecular do naftaleno	75
5.12	Parâmetros da estrutura eletrônica de valência de uma molécula	76
5.13	Orbitais Moleculares do naftaleno	76
5.14	Espectros de massa do naftaleno	77
5.15	Espectro de massas - dupla ionização do Naftaleno	78
5.16	Espectro de massa - ionização simples do Naftaleno	79
5.17	Estrutura molecular do antraceno	79
5.18	Espectro de massa da fragmentação do Antraceno	80
5.19	Estrutura do Metil-antraceno	81
5.20	Espectros de massa do metil-antraceno	81
5.21	Espectro de massa - ionização simples do metil-antraceno	82
5.22	Espectro de massa - ionização dupla do metil-antraceno	83
5.23	Estrutura molecular do pireno	84
5.24	Espectro de massa do pireno	84
5.25	Seções de choque de ionização simples, dupla e tripla do naftaleno $\ .\ .\ .\ .$	85
5.26	Seções de choque de ionização simples do naftaleno, antraceno, metil-antraceno $\hfill$	
	e pireno	86

5.27	Seções de choque de ionização dupla do naftaleno, antraceno, metil-antraceno
	e pireno
5.28	Seções de choque de ionização simples do benzeno, tolueno, naftaleno e metil-
	antraceno
5.29	Parâmetros de fotoestabilidade
5.30	Taxas de fotoionização do naftaleno
5.31	Taxas de fotodissociação do naftaleno
5.32	Taxas de produção de dicátions
6.1	Espectros de HH2H em 173 GHz - Polarizações H e V
6.2	Composição de espectros de HH2H na banda de 173 GHz
6.3	Ajustes de gaussianas na linha $HCO^+(1-0)$
7.1	Espectros de HCO <sup>+</sup> e $N_2H^+$
7.2	Espectros de outros íons moleculares
7.3	Largura da linha v s. nível de excitação para $\mathrm{HCO^{+}}$
7.4	Opacidade da linha HCO <sup>+</sup> (1-0) v s velocidade $\hfill \ldots $
7.5	Diagramas rotacionais
7.6	Diagrama rotacional pela modelagem LVG

## LISTA DE TABELAS

гаg.
------

1.1	Moléculas detectadas no meio-interestelar e em regiões circunstelares	. 4
$3.1 \\ 3.2$	Bandas de emissão no infravermelho de hidrocarbonetos observados no MI Comprimentos de onda de emissão no infravermelho devido à grupos funcionais	. 25
	ligados a anéis aromáticos	. 27
5.1	Valores da seção de choque de ionização simples e dupla, $\sigma_{ph-i}$ , $\sigma_{ph-ii}$ , seção de choque de fotodissociação, $\sigma_{ph-d}$ e seção de choque de produção de dicátions, $\sigma_{++}$ , a partir de C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> em torno da borda C1s. A seção de choque de	
5.2	fotoabsorção ( $\sigma_{ph-abs}$ ) de HITCHCOCK GROUP (1992) também é mostrada. Rendimento iônico relativo à molécula mãe - ( <i>Relative Ion Yield</i> - RIY) das ionizações dupla e tripla do antraceno, via bombardeamento por fótons, He <sup>++</sup>	71
	$e H^+ \dots \dots$	. 89
5.3	Seções de choque de fotoionização, $\sigma_+$ , fotodissociação $\sigma_{phd}$ , e fotoabsorção, $\sigma_{abs}$ , devido à fótons de 2500 eV	. 91
5.4	Taxas de fotoionização molecular devido à fótons de 2500 eV, com $L_X =$	01
5.5	$1,0 \times 10^{10}$ erg s <sup>-1</sup> a uma distancia de 20 pc	. 91
	$1,6 \times 10^{40} \text{ erg s}^{-1}$ à uma distância de 26 pc	. 92
5.6	Taxas de produção de dicátions devido à fótons de 2500 eV, com $L_X = 1.6 \times 10^{40}$	
57	erg s <sup>-1</sup> à uma distância de 500 pc. $\dots \dots \dots$	. 94
5.7	erg s <sup>-1</sup> à uma distância de 26 pc	. 94
7.1	Propriedades observacionais das transições de HCO <sup>+</sup> e isótopos, observados em IRAS4a	. 106
7.2	Propriedades observacionais das transições de $NNH^+$ e isotopômeros,	
	$HOCO^+$ , $SO^+$ e $HCS^+$ , observados em IRAS4a	. 107
7.3	Propriedades observacionais para transições de HCO <sup>+</sup> e H <sup>13</sup> CO <sup>+</sup> , considerando uma fonte de 20" de tamanho	. 112
A.1	Rendimento Iônico Parcial (PIY) da fragmentação de metil-benzeno na fase gasosa,	
	devido à fótons em torno da borda C1s	. 129
A.2	Rendimento Iônico Parcial de Duplas Coincidências (PDCY) do Tolueno de- vido à fótons de 285,1 eV.	. 130
A.3	Rendimento Iônico Parcial (PIY) da fragmentação de naftaleno na fase gasosa, de-	
	vido à fótons com energia entre 275 e 2500 eV	. 131

A.4	PIY e RIY para a fragmentação de antraceno na fase gasosa, devido à fótons
	de 2500 eV
A.5	Rendimento Iônico Parcial (PIY) da fragmentação de metil-antraceno na fase
	gasosa, devido à fótons com energia entre 275 e 2500 eV 133
A.6	PIY e RIY para a fragmentação de pireno na fase gasosa, devido à fótons de
	2500  eV134
B.1	L1157-B2
B.2	НН2Н
B.3	HH2E

## SUMÁRIO

## Pág.

1 Introdução	1
2 Emissão de raios X e conteúdo molecular em ambientes interestelares,	
circunstelares e circunucleares	<b>5</b>
2.1 Estrelas AGBs e Pós-AGBs	5
2.2 Objetos Estelares Jovens	9
2.2.1 L1157-B2	13
2.2.2 NGC 1333-IRAS 4A	13
2.2.3 HH2E e HH2H	15
2.2.4 Detecção de PAHs	15
2.3 Núcleos Ativos de Galáxias (AGNs)	18
2.3.1 Detecção de PAHs	21
3 Propriedades e Fotofísica dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos	23
3.1 Propriedades	23
3.2 Física Molecular	27
3.2.1 Processos de Fotoexcitação e Fotoionização	28
3.2.2 Fotodissociação Molecular	30
3.2.3 Dissociação ultra-rápida	32
3.3 Fotofísica de PAHs	33
3.3.1 PAHs duplamente ionizados	36
4 Metodologia Experimental	41
4.1 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	41
4.2 Montagem Experimental	43
4.3 O Espectrômetro	44
4.4 Aquisição de Dados	50
4.4.1 Técnica de Coincidências Fotoelétron-Fotoíon	51
4.4.2 Técnica de Coincidências Fotoíon-Fotoíon-Fotoelétron	52
4.5 Tratamento e redução de dados	53
4.5.1 Rendimento Iônico Parcial	56
4.5.2 Seções de choque de fotoabsorção	57
5 Resultados experimentais e discussões	63
5.1 Metil-benzeno $(C_6H_5CH_3)$	63

5.1.1	A Formação de íons por impacto de fótons em torno da borda C1 s $\ \ .$	63
5.1.2	Rendimento Iônico Parcial e caminhos de formação	64
5.1.3	Fragmentos Duplamente Ionizados	69
5.1.4	Seções de Choque de Fotoionização e Fotodissociação Absoluta	70
5.2	Implicações astrofísicas	72
5.3	PAHs	75
5.3.1	Naftaleno - $C_{10}H_8$	75
5.3.2	Antraceno - $C_{14}H_{10}$	79
5.3.3	$Metil-antraceno C_{14}H_9CH_3 \dots \dots$	81
5.3.4	Pireno - $C_{16}H_{10}$	83
5.4	Discussão	84
5.4.1	Multi-ionização do Naftaleno	85
5.4.2	Fotoionização em função do número de carbonos	85
5.4.3	Ionizações dupla e tripla do antraceno: fótons v s. partículas $\alpha$ e prótons $~$ . .	88
5.4.4	Implicações Astrofísicas	90
5.4.5	Estabilidade	94
6 O	bservações de íons moleculares em protoestrelas	97
6.1	Metodologia Observacional	97
6.1.1	Observações com IRAM-30m	97
6.1.2	Observações com Herschel/HIFI	98
6.2	Redução de dados (IRAM/Herschel)	98
7 R	esultados observacionais e discussões	103
7.1	$HCO^+$	108
7.2	Condições físicas	108
7.2.1	Opacidade da linha	109
7.2.2	Diagrama Rotacional	110
7.2.3	Modelo de Grande Gradiente de Velocidade	110
REF	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
ANE	XO A - Resultados Experimentais	129
ANE	XO B - Resultados Observacionais	135
ANE	XXO C - Artigo	137
ANE	XO D - Proceedings	155

# 1 Introdução

Nos últimos 50 anos, o entendimento sobre a composição química do meio interestelar mudou dramaticamente. Inicialmente, a descoberta de moléculas simples, como OH e  $H_2O$ , no final da década de 1960, se deu pela detecção de suas intensas emissões maser em rádio. Hoje, com diversos resultados observacionais, modelos teóricos e simulações experimentais de ambientes astrofísicos, mais de 180 moléculas foram descobertas no meio interestelar e em regiões circunstelares (VAN DISHOECK, 2008; HERBST; VAN DISHOECK, 2009; CHERCHNEFF, 2011). As moléculas descobertas até o momento estão listadas na Tabela 1.1.

Hidrogênio, hélio, carbono e oxigênio são os quatro elementos mais abundantes do Universo, incorporados em grandes nuvens no meio interestelar, por ação da gravidade. Em nuvens com densidade maiores que 200 cm<sup>-3</sup>, esses elementos, com exceção do hélio, que é um gás inerte, passam a ser alocados em forma molecular, principalmente H<sub>2</sub> e CO. Essas nuvens tem tamanhos típicos de 40 pc e massas de  $4 \times 10^5$  M<sub> $\odot$ </sub>. A molécula de H<sub>2</sub> é dominante e CO aparece numa proporção CO/H<sub>2</sub>= $10^{-4}$ - $10^{-5}$ . Outras espécies químicas são detectadas, mas com abundância igual ou inferior ao CO (TIELENS, 2005).

Se os processos químicos nessas diferentes regiões contribuíram para a formação da nuvem que deu origem ao Sistema Solar, é provável a conexão entre a diversidade química do meio interestelar e a química que deu origem à vida na Terra. A Figura 1.1 ilustra os dois grandes reservatórios de carbono no meio interestelar que podem contribuir para matéria orgânica de um sistema planetário em formação: as moléculas de CO e os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (*Polyciclic Aromatic Hydrocarbons* - PAHs), que estão entre os principais componentes, além de  $H_2$ , das densas nuvens moleculares do meio interestelar e da perda de massa de estrelas ricas em carbono. Devido à complexidade química das ligações atômicas proporcionadas pelo átomo de C, uma rede de reações químicas, partindo do CO, forma diversas novas espécies compostas por C no interior das nuvens densas, principalmente moléculas orgânicas, compostas de C e H. Os PAHs, por sua vez, fornecem matéria orgânica derivada de sua fragmentação e isomeração<sup>1</sup>. Cerca de 75% das moléculas já detectadas no meio interestelar contém pelo menos um carbono e cerca de um quinto delas é de hidrocarbonetos.

Neste trabalho estamos interessados nos processos associados aos PAHs. Os PAHs são grandes moléculas compostas por carbono (de 10 a 400 átomos de C) e hidrogênio, estruturados numa rede de anéis benzênicos. Eles tem abundância de  $\sim 10^{-7}$  de [H<sub>2</sub>] e podem alocar até 10% do carbono do meio interestelar e ambientes circunstelares (TIELENS,

 $<sup>^1{\</sup>rm Processo}$ no qual a molécula se transforma em outra molécula com o mesmo número de átomos, mas com arranjo geométrico diferente.



Figura 1.1 - O conteúdo orgânico protoestelar é proveniente de dois reservatórios de carbono principais: CO e PAHs. A formação de novas moléculas se dá numa rede de reações químicas a partir do CO e  $H_3^+$  em nuvens densas. Já os PAHs fornecem material orgânico a partir de sua fragmentação e isomeração (TIELENS, 2011b).

2013). Além disso, representam a principal hipótese para a origem das bandas de emissão no infravermelho médio (3,3-12  $\mu$ m) observadas em diversos ambientes astrofísicos. São também precursores dos fulerenos (C<sub>60</sub> e C<sub>70</sub>), moléculas com estrutura esférica e muito estáveis, formados somente por átomos de carbono, já detectadas em nebulosas planetárias como, por exemplo, Tc1 e M 1-20 (TIELENS, 2013; CAMI et al., 2010; GARCÍA-HERNÁNDEZ et al., 2012).

Os PAHs são excitados por fótons UV, reajem energeticamente e reemitem no infravermelho (IV). Suas intensidades relativas podem fornecer informações a respeito do grau de ionização do meio e diferentes perfis das bandas são associadas à diferentes classes de objetos, como regiões HII e o envoltório de estrelas evoluídas - pós-AGB e nebulosas planetárias (TIELENS, 2008). A razão entres as bandas de emissão detectadas na direção de outras galáxias também permitem ponderar entre a radiação proveniente de regiões de formação estelar ou de um Núcleo Ativo de Galáxia (*Active Galactive Nuclei* - AGN) (O'DOWD et al., 2009).

Todos esses ambientes estão sujeitos, além de outros processos, também a fótons de raios X provenientes quer seja do objeto central, quer seja de regiões de choque do gás em expansão com o gás ambiente. A interação dos PAHs com raios X é tema pouco explorado

experimentalmente para fins astrofísicos. O presente trabalho visa preencher essa lacuna do estudo de processos fotoquímicos dos PAHs, presentes em diversas regiões do meio interestelar e circunstelares.

Mostramos aqui os resultados de experimentos de fotoionização e fotodissociação de PAHs, e seus efeitos em termos de estrutura e estabilidade molecular, especificamente para pequenos PAHs e metilados: metil-benzeno (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), naftaleno (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>), antraceno (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>), metilantraceno (C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>) e pireno, com fótons de energia em torno de 285 eV e também em 1900 e 2500 eV. Esses PAHs foram escolhidos por representarem PAHs relativamente simples, o que facilita a análise da quebra de suas estruturas. As energias selecionadas para os fótons decorrem de duas razões: a) a ressonância da camada C1s do carbono (~ 285 eV), que tem maior probabilidade de absorção de fótons pela molécula e causa maior desestabilização em sua estrutura e b) as condições experimentais disponíveis de maior contagem de fótons para simular os efeitos de fótons altamente energéticos sobre as moléculas (1900 e 2500 eV).

A fotoabsorção de fótons com essas energias, a ionização e fragmentação molecular, foram estudadas utilizado-se as técnicas de Coincidência Fotoíon-Fotoelétron, Coincidência Fotoíon-Fotoelétron e a espectrometria de massa por tempo de voo (*Time of Flight- Mass Spectrometry*, TOF-MS), no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas - SP. A presença de íons no meio interestelar também foi estudada observacionalmente, através de análise espectroscópica no milimétrico e submilimétrico com dados dos telescópios IRAM e Herschel, num trabalho sob orientação do Dr. Bertrand Lefloch no *Institut de Planétologie et d'Astrophysique* de Grenoble - IPAG, França.

No capítulo 1, contextualizamos o cenário astrofísico no que concerne à produção de fótons de raios X e sua interação com os PAHs. No capítulo 2, são discutidas as propriedades dos PAHs: origem das bandas de emissão, intensidade relativa, grau de ionização. No capitulo 3 é apresentada a metodologia experimental utilizada para o estudo da interação de raios X com PAHs e, no capítulo 4, são apresentados os resultados e implicações astrofísicas. Nos capítulos 5 e 6, apresentamos metodologia e resultados observacionais da detecção de moléculas em regiões de formação estelar, cuja origem pode ser associada à fragmentação de PAHs, entre outros processos.

>12 átomos	IN CIT		0% (*)	0.4.~																																
12 átomos	- Corre	C-COHO																																		
11 átomos	IN CIT	H J H J	CoH-OCHO	CH3OC(0)CH3																																
10 átomos	N C HC	CH3C5IN	(CH <sub>o</sub> OH) <sub>o</sub>	CH3CH2CH0	1 )																															
9 átomos		CH3C4H	(CHa)aO	CH3CH2OH	HC <sub>7</sub> N	$C_8 H$	$CH_3C(O)NH_2$	$C_8H^-$	$C_3H_6$	$CH_3CH_2SH$ (?)																										
8 átomos	N C IIC	HO(O)OH	CH <sub>a</sub> COOH	$C_{7H}$	$C_{6}H_{2}$	$CH_2OHCHO$	$1-HC_6H^*$	$CH_2CHCHO(?)$	CH2CCHCN	$H_2NCH_2CN$	$CH_3CHNH$																									
7 átomos	H C	NCHO-HC	CHACAH	HCAN	CH <sub>3</sub> CHO	$CH_3 NH_2$	$c-C_2H_4O$	H <sub>2</sub> CCHOH	$C_{6}H^{-}$																											
6 átomos	H C	- C55	Co H*	CH <sub>3</sub> CN	CH3NC	$CH_3OH$	CH <sub>3</sub> SH	$HC_{3}NH^{+}$	$HC_2CHO$	$NH_2CHO$	$C_5N$	$1-HC_4H^*$	I-HC4N	6-H2C3U H5CCNH(?)	C <sub>5</sub> N <sup>-</sup>	HNCHCN																				
5 átomos	*	ς ζ	147 17	$1-C_3H_2$	$c-C_3H_2$	$H_2CCN$	$\mathrm{CH}_4^*$	$HC_3N$	$HC_2NC$	HCOOH	$H_2 CNH$	$H_2C_2O$	H <sub>2</sub> NCN	SiH*	$H_2COH^+$	$\tilde{c}_{AH^{-}}$	HC(O)CN	HNCNH	$CH_3O$	$^{\rm NH_4^+}$	$H_2 NCO^+$ (?)															
4 átomos	нс	- C3H	1-03H	C3O	$C_3S$	$C_2H_2^*$	$NH_3$	HCCN	HCNH <sup>+</sup>	HNCO	HNCS	HOCO <sup>+</sup>	$H_2 CO$	H <sub>2</sub> CIN	$H_{3}O^{+}$	c-SiC <sub>3</sub>	CH3	$C_3 N^-$	$PH_3$	HCNO	HOCN	HSCN H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		HMENC	HCCO (2015)											
3 átomos	*	ς Σ <sup>π</sup>	02H 02D	C2S	$CH_2$	HCN	HCO	HCO+	$HCS^+$	$HOC^+$	$H_2O$	$H_2S$	HNC	MPCN	MgNC	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	$\tilde{N_2O}$	NaCN	OCS	$SO_2$	c-SiC2	CO*	(*)+11	SiCN	AINC	SiNC	HCP	CCP	H <sub>2</sub> Cl+	KCN	FeCN	$HO_2$	$TiO_2$	$C_2 N (2014)$	(0107) ~210	
2 átomos	11	п2 ЛГ	AICI	** 0	СĤ	$CH^+$	CN	0 C	CO+	$^{\rm CP}$	SiC	HCI	KCI	e C Z	NS	NaCl	НО	PN	SO	$^{\rm SO^+}$	SiN	SiO		HF	HD	FeO(?)	02	CF <sup>+</sup>	AlO	+HO	$CN^{2}$	$^{\rm SH^+}$	SH	HCI+	$_{\rm ArH^+}$	νO+ γ

Fonte: Catalog Database for Molecular Spectroscopy - CDMS  $\,$ 

Tabela 1.1 - Moléculas detectadas no meio-interestelar e em regiões circunstelares

## $\mathbf{2}$ Emissão de raios X e conteúdo molecular em ambientes interestelares, circunstelares e circunucleares

#### Estrelas AGBs e Pós-AGBs 2.1

A formação dos PAHs é associada aos últimos estágios da evolução estelar, quando as estrelas de até  $\sim 4$  massas solares entram no Ramo Assintótico das Gigantes (Assintotic Giant Branch - AGB) e se tornam ricas em carbono. Nessa fase, as estrelas perdem suas camadas externas por meio de pulsações periódicas numa taxa de perda de massa de  $\sim$  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  M<sub> $\odot$ </sub> yr<sup>-1</sup> (CHERCHNEFF, 2011). Essas estrelas ficam bastante obscurecidas pelo gás e pela poeira, devido à perda de massa.

Em ambientes terrestres, os PAHs estão associados à formação de carbono amorfo (CA) de poeira ou fuligem a partir do processo de combustão. As mesmas condições são alcancadas próximo à fotosfera do envoltório de estrelas evoluídas (AGBs e Pós-AGBs) ricas em carbono ([C]/[O] > 1): altas densidades  $(10^8 - 10^{13} \text{ cm}^{-3})$  e temperaturas elevadas (1000–1500 K) (CHERCHNEFF, 2011). Nessas condições, o principal mecanismo de formação de PAHs é pela polimerização<sup>1</sup> de moléculas do acetileno  $(C_2H_2)$ , ilustrado na Figura 2.1.

A unidade básica dos PAHs, o benzeno  $(C_6H_6)$  foi o primeiro anel aromático a ser detectado no espaço, especificamente na nebulosa proto-planetária CRL 618 (CERNICHARO et al., 2001b). Além do benzeno e do acetileno, outras moléculas precursoras da PAHs e hidrocarbonetos metilados<sup>2</sup>, como o diacetileno  $(C_4H_2)$ , triacetileno  $(C_6H_2)$ , metilaceti-



Figura 2.1 - Crescimento de PAHs. À esquerda, pela subtração de um H e adição de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. À direita, por dimerização (junção de dois monômeros) e coalescência (CHERCHNEFF, 2011).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>processo de reação molecular, no qual se formam polímeros através de monômeros moleculares <sup>2</sup>metila como grupos funcionais -CH<sub>3</sub>, que acompanham a estrutura das moléculas

leno ( $CH_3C_2H$ ) e metil-diacetileno ( $CH_3C_4H$ ) também foram detectadas nesta nebulosa proto-planetária rica em carbono (CERNICHARO et al., 2001a).

Como estrelas AGB são frias e não emitem fótons no UV e raios X significativamente, reações induzidas por fótons normalmente não tomam parte na modelagem química do envoltório dessas estrelas. No entanto, a detecção de emissão de raios X em algumas estrelas AGB (RAMSTEDT et al., 2012) abre dois possíveis cenários para a origem desses fótons. Um deles é pela atividade magnética na superfície das estrelas, gerando raios X por reconexão magnética, e o outro é o choque do material expelido pela AGB sobre uma pequena companheira, compondo um sistema binário.

A origem e a viabilidade de um campo magnético de grande escala em uma estrela AGB são discutidas em vários artigos (NORDHAUS et al., 2007; GARCÍA-SEGURA et al., 2005; SOKER; KASTNER, 2003) - e pode ser devido a um dínamo (BLACKMAN et al., 2001). Além disso, através de observações do Sol e estrelas magneticamente ativas, os dados sugerem uma correlação entre o fluxo magnético e a luminosidade de raios X (PEVTSOV et al., 2003), como mostra a Figura 2.2.



Figura 2.2 - Luminosidade de raios X (erg s<sup>-1</sup>) vs. fluxo magnético (Mx, 1 maxwell = 1 gauss  $\times \text{ cm}^2$ ) para o Sol e objetos estelares. Quadrados: Pontos brilhantes de raios X. Diamantes: regiões ativas do Sol. Pontos: Sol quieto. Sinais de +: médias do disco solar. Cruzes: anãs G, K e M. Círculos: estrelas T-Tauri. Linha sólida: lei de potência aproximada L<sub>X</sub>  $\propto \phi^{1,5}$  do conjunto de dados combinados (PEVTSOV et al., 2003).

Se assumirmos um raio estelar de 1 UA (Unidade Astronômica) e que os raios X são emitidos uniformemente da superfície, isso resultaria num campo magnético superficial de 1-10 G, que concorda com os valores típicos extrapolados a partir da medição polarimétrica de masers de estrelas AGB (VLEMMINGS, 2011). Através de observações com o telescópio de raios X XMM-Newton, examinou-se a produção de raios X por campos magnéticos de duas estrelas AGB: TX Camelopardalis e T Cassiopeia (KASTNER; SOKER, 2004a). Devido à baixa contagem, estimou-se apenas limites superiores ( $\leq 10^{31} \text{ erg s}^{-1}$ ) devido à baixa contagem, um resultado decorrente da absorção de raios X pelo próprio vento das AGBs.

Por outro lado, a origem dos fótons energéticos pode ser devido à um sistema binário. Como estrelas AGB são bastante obscurecidas, impedindo a observação de suas camadas internas, a presença de uma companheira binária é de difícil confirmação. Em raríssimos casos, o sistema binário pode ser resolvido, como a Mira AB, um sistema composto por uma estrela AGB e uma anã branca (KAROVSKA, 2006). Isso acontece por duas razões: a proximidade (Mira AB está à cerca de 130 pc) e a separação das componentes (as componentes de Mira AB são separadas por ~ 70 UA). Ainda há o fato de Mira AB se caracterizar por ser um "sistema separado" (*detached system*), o que significa que as estrelas não preenchem os seus respectivos lóbulos de Roche e não compartilham um envoltório comum (a camada convectiva da AGB) (GRIFFIN, 2004). Observações com o telescópio XMM-Newton examinaram a produção de raios X no sistema Mira AB (KASTNER; SO-KER, 2004b), através das quais foi possível estimar uma luminosidade de raios X L<sub>X</sub> ~  $5 \times 10^{29}$  erg s<sup>-1</sup>.

Através de um modelo numérico, a morfologia de perda de massa observada em algumas estrelas AGB, em especial Mira, pode ser explicada por um sistema binário, composto por uma companheira pequena, como uma anã branca, à uma distância entre 20 e 70 UA (DE VAL-BORRO et al., 2009). Nesse cenário, a luminosidade de raios X por acreção do vento da AGB sobre a anã branca possui intensidade numa faixa aproximada ao que se observa (mesmo em casos de binaridade não confirmada):  $\sim 3 \times 10^{30-32}$  erg s<sup>-1</sup>. Apesar de uma luminosidade um pouco acima do observado, os resultados sugerem que a produção de raios X por acreção de matéria em sistemas binários incluindo AGB é um mecanismo promissor para explicar a emissão de raios X desse tipo de objeto, mesmo em casos em que a binaridade não é confirmada.

Esse tipo de configuração estelar (sistema binário, seja com envoltório separado ou compartilhado) tem sido evocado teoricamente para explicar a morfologia da perda de massa de casos bem estudados: IRC +10216, uma AGB e CRL 618, uma nebulosa protoplanetária (VELÁZQUEZ et al., 2014; CERNICHARO et al., 2015; KIM et al., 2015). Mesmo sem a detecção direta de raios X desses objetos, a presença de uma companheira formando um sistema binário levaria à uma mudança de cenário em termos de fotoquímica do envoltório dessas estrelas.

Além dos mecanismos anteriores, nas estrelas proto-planetárias, como a CRL 618, o choque

do vento com o gás ambiente e a formação de jatos colimados também podem provocar a emissão de radiação UV e raios X. Para CRL 618, a partir de um modelo de choques do vento, derivou-se uma distribuição de emissão de raios X na faixa de 0,2-1,5 keV, cuja luminosidade total é de  $L_x = 1.5 \times 10^{29}$  erg s<sup>-1</sup> (LEE; SAHAI, 2003).

Mais observações e monitoramento periódico na direção de estrelas AGB são necessários para estabelecer uma melhor estatística de emissão de raios X de AGBs, inclusive procurando distinguir os casos de atividade magnética dos de sistemas binários. De uma forma ou de outra, a fotoquímica induzida por essa via certamente irá alterar a rede de reações químicas no envoltório molecular das estrelas, prevista pelo modelos químicos atualmente existentes, incluindo a formação e estabilidade de PAHs. A complexidade química que poderá alcançar os PAHs no envoltório de estrelas AGB que emitem raios X poderia ser grandemente alterada. O presente trabalho quantifica, experimentalmente, a fotoquímica de alguns PAHs e seus precursores e traz uma reflexão sobre as possíveis consequências no envoltório de estrelas evoluídas.

#### 2.2 Objetos Estelares Jovens

As regiões de formação estelar são extremamente ricas em termos astroquímicos, com uma grande variedade de processos desencadeando a formação de uma quantidade considerável de moléculas, inclusive orgânicas. O foco deste trabalho está nos objetos estelares jovens (OEJs) de baixa massa ( $\leq 2 \, M_{\odot}$ ). É esse tipo de objeto que guarda similaridades com estágios pré-solares, nos quais a Terra se formou. A diversidade química herdada dessa fase provavelmente afetou o cenário pré-biótico terrestre e a origem da vida. Ao mesmo tempo, a dinâmica do gás molecular dos OEJs de baixa massa também necessita de maior compreensão.

A formação e evolução dos estágios iniciais das estrelas de baixa massa são geralmente discutidos em termos de processos gravitacionais e hidrodinâmicos. O núcleo denso de uma nuvem molecular colapsa, a protoestrela emerge do seu centro enquanto o material com alto momento angular forma o disco de acreção e o vento bipolar, que é a forma natural de remover o excesso de momento angular do disco, permitindo que o processo de acreção ocorra (RAY et al., 2007). A representação esquemática da evolução dessa fase protoestelar está ilustrada na Figura 2.3.

Os diferentes estágios evolutivos são caracterizados por diferentes espectros de emissão no infravermelho e pela estrutura observada em rádio, a partir de linhas moleculares. A presença do vento bipolar e do processo de acreção de matéria são os primeiros sinais de formação estelar, no qual o objeto estelar ainda se encontra muito embebido na nuvem, impossibilitando sua detecção direta. Nessa fase, a protoestrela é denomidada como objeto de Classe 0. A estrela se torna visível na fase T-Tauri (Classes II e III) em direção à Sequência Principal de Idade Zero.

Acredita-se que a atividade magnética também tenha um papel importante no colapso, através da difusão ambipolar e na transferência de movimento angular do disco para os ventos colimados. A emissão de raios X desses objetos é proveniente tanto dos choques do gás por acreção de matéria à protoestrela quanto dos eventos de reconexão magneto-hidrodinâmica, que aquecem rapidamente o gás a temperaturas de  $10^7$  K.

A evolução da complexidade molecular durante a fase protoestelar do tipo solar tem sido objeto de numerosos estudos na literatura. No entanto, a evolução química permanece mal caracterizada e longe de ser compreendida (CASELLI; CECCARELLI, 2012). Há evidências de que os corpos do Sistema Solar têm pelo menos parte do seu material herdado das primeiras fases da formação do Sistema Solar. Por exemplo: as abundâncias químicas no cometa Hale-Bopp são similares às encontradas no vento protoestelar de L1157 (BOCKELÉE-MORVAN et al., 2000) e a razão de HDO/H<sub>2</sub>O medida no gelo de cometas é, dentro de um fator dois, igual ao valor dos oceanos terrestres (MUMMA; CHARNLEY, 2011),



Figura 2.3 - Sequência evolutiva da distribuição espectral de energia de OEJs e seus correspondentes estágios evolutivos: Classes 0, I, II e III (BACHILLER, 1996)

indicando uma possível contribuição cometária e da nuvem pré-Solar à formação dos oceanos. Além disso, o grande enriquecimento de deutério em aminoácidos encontrados em meteoritos sugerem que pelo menos uma fração deles foi formada na nuvem pré-Solar durante as primeiras fases do Sistema Solar, embora a Terra também tenha abrigado condições de formar aminoácidos na sua superfície (PIZZARELLO; HUANG, 2005). Aparentemente, a complexidade molecular dos corpos do Sistema Solar está relacionada com os processos ocorridos na nuvem molecular que deu origem ao Sol, que, por sua vez, guarda similaridades com as primeiras fases de formação das estrelas.

Das observações Herschel no campo da astroquímica, um dos resultados mais importantes diz respeito à importância dos processos de retroalimentação (ventos e jatos), nas regiões protoestelares - ver, por exemplo, Codella et al. (2010) e Kristensen et al. (2012). Os ventos parecem ser uma constante nos envoltórios protoestelares, assim como a formação dominante de água, uma molécula-chave, constituindo processos importantes tanto para a dinâmica quanto para a química da evolução protoestelar. Nos estágios iniciais da protoestrela, eles desencadeam um espectro molecular muito diversificado, que se dissemina no gás ambiente, em torno da protoestrela, em grande escala (CODELLA et al., 2010; KRISTENSEN et al., 2012).

Como resultado da interação entre a dinâmica e química acima, a fração de ionização aparece como um parâmetro chave para a evolução molecular do gás nas regiões de formação estelar. A radiação UV e raios X emitida pelos objetos protoestelares, bem como as condições físicas em choques podem modificar fortemente o grau de ionização e a composição do gás molecular, através da complexa rede de reações com outras espécies moleculares (PODIO et al., 2014; CECCARELLI et al., 2014). Compreender o processo de ionização do gás molecular é, portanto, é uma das principais questões hoje no estudo da formação estelar.

A composição química do gás é de primordial importância, entre muitas razões porque o gás que refrigera a nuvem é dominado por espécies diferentes em função de sua temperatura, densidade e abundâncias dos principais elementos químicos (GOLDSMITH, 2001). Além disso, a dinâmica do colapso do núcleo protoestelar é regulada pelo estado térmico do gás e da interação de matéria com o campo magnético, que ficam acoplados por colisões íon-neutro, enfraquecendo a atuação da força gravitacional. O campo magnético também controla a dinâmica dos fenômenos de perda de massa, os quais acompanham a acreção de matéria. Esses fenômenos são observados como ventos e jatos hipersônicos, que levam para longe uma fração da energia e momento do gás em colapso. Estes jatos e ventos interagem através de choques com a nuvem ambiente - ver, por exemplo Flower e Pineau des Forêts (2010). As propriedades físicas desses choques dependem tanto na configuração de campo magnético quanto do seu acoplamento com o gás (FLOWER; PINEAU DES FORÊTS, 2010).

Güdel et al. (2008), por exemplo, com observações Chandra, detectaram a emissão de raios X associada aos jatos bipolares da estrela T-Tauri DG Tau, compondo o espectro XMM-Newton mostrado na Fig. 2.4. A contribuição de raios X duros (componente *hard*, de 2 a 10 keV na figura 2.4), é atribuída à magnetosfera da estrela, já que ocasionalmente emite *flares* (aumento de brilho episódico). A intensidade que essa emissão apresenta requer que sua componente de raios X moles (a componente *soft*, de 0,2 a 2 keV da figura 2.4) seja inteiramente absorvida pela poeira, numa região com densidade colunar  $N_H \approx$  $2 \times 10^{22}$  cm<sup>-2</sup>. Observa-se, no entanto, alta intensidade de raios X moles, proveniente de uma região de menor densidade colunar,  $N_H \approx 1.1 \times 10^{21}$  cm<sup>-2</sup>. A provável região de origem dessa componente é a base do jato (*jet base*), como ilustrado na Fig. 2.5 (GÜDEL et al., 2008; GÜDEL et al., 2009).

A presença desses processos mesmo nas fases mais obscurescidas da formação estelar é



Figura 2.4 - Estrela T-Tauri Clássica DG Tau. À esquerda, imageamento Chandra, à direita espectro CCD XMM-Newton (GÜDEL et al., 2009).



Figura 2.5 - Esquema do modelo proposto para o ambiente de DG Tau (fora de escala). O observador está localizado na direção superior à esquerda. São mostradas quatro regiões de emissão. Asteríscos simbolizam regiões de emissão no jato e as cores na escala cinza simbolizam a opacidade do meio. O círculo tracejado assinala a origem da função de densidade espectral observada da estrela (GÜDEL et al., 2008).

conhecida, mas pouco explorada em termos de alteração do conteúdo químico da nuvem. A fim de responder as questões envolvendo a dinâmica e a química desses processos, dois programas observacionais internacionais têm sido promovidos para realizar campanhas sistemáticas de observação de linhas espectrais em uma amostra de objetos que representem as várias fases de formação do Sol e do nosso Sistema Solar. Um deles é o programa temático da ESA - Agência Espacial Européia - com telescópio espacial Herschel: CHESS - sigla em inglês para Inspeção Herschel da Química de Regiões de Formação Estelar com 220 horas de tempo de observação. Outro é o projeto temático do IRAM - Instituto de Rádio Astronomia Milimétrica: ASAI - sigla em inglês para Inspeção Astroquímica no IRAM - com 340 horas de observação. Ambos os programas dizem respeito a uma amostra de fontes-modelo que fornecem uma visão completa dos diferentes tipos de objetos encontrados ao longo da evolução protoestelar do tipo solar.

Essas campanhas de observação de linhas espectrais constituem a mais poderosa ferramenta de diagnóstico para estudar a evolução química das regiões de formação de estrelas. Os dados do CHESS e do ASAI são complementares e seu conjunto é único e inovador, já que abrange o intervalo de 80 - 2000 GHz. As linhas espectrais serão identificadas conforme os catálogos de linhas moleculares disponíveis, de acordo com o intervalo de frequências observado, tornando possível a identificação de novas moléculas nessas regiões. Essas condições de estudo nos permitem, pela primeira vez, pesquisar com completeza e sensibilidade sem precedentes, as prováveis últimas fases da história química da nuvem que deu origem ao nosso sistema solar.

O estudo se concentrou em 3 regiões de formação estelar: L1157, NGC 1333 e L1641. Foram observados espectros moleculares em quatro objetos, dois deles pertencendo à L1641. Uma descrição sucinta de cada objeto é feita abaixo.

## 2.2.1 L1157-B2

L1157, um nuvem escura à aproximadamente 250 pc de distância do Sol (LOONEY et al., 2007), hospeda um dos mais estudados casos de vento bipolar produzido por objetos de Classe 0. Ele é altamente colimado e de grande inclinação com relação ao observador, com geometria adequada para se estudar os efeitos da propagação do vento no meio ao redor. O objeto central tem baixa luminosidade - L = 11 L<sub> $\odot$ </sub> (BACHILLER et al., 2001). Ele é conhecido por seu rico espectro na faixa de comprimento de onda milimétrico, tendo sido observada uma variedade de intensas linhas moleculares nas regiões de choque e resultados observacionais da emissão de CO são mostrados na figura 2.6 (BACHILLER; PÉREZ GUTIÉRREZ, 1997). A diversidade química e o aquecimento detectado no lóbulo B0 do choque bipolar apresenta similaridades com a região Orion KL, de formação de estrelas massivas. Ao contrário de Orion KL, L1157 é uma nuvem isolada da interação com ventos de outros objetos ao redor, característica mais adequada ao estudo de regiões de choque. Ao longo do lóbulo B0, a região de condensação B2 é uma região de choque mais antiga, de localização mais afastada do objeto central, como ilustra a Figura 2.6.

## 2.2.2 NGC 1333-IRAS 4A

NGC 1333 - d  $\sim$  235 pc, (HIROTA et al., 2008) - é uma região de formação de estrelas bem estudada que contém muitos objetos estelares jovens e ventos (KNEE; SANDELL, 2000). Dentro dessa região, IRAS 4A e IRAS 4B são duas protoestrelas de baixa massa identificadas, por interferometria no milimétrico, como um sistema binário (JØRGENSEN


Figura 2.6 - Emissão integrada de CO (2-1), mostrando a estrutura bipolar do vento de L1157. O intervalo de velocidades está entre -20 e 2,7 km s<sup>-1</sup> para o lóbulo B0, e 2.7 a 28 km s<sup>-1</sup> para o lóbulo R. No detalhe, a resolução da observação - HPBW, Largura do Feixe à Meia Potência, em inglês - (Bachiller et al. 2001)

et al., 2007). Este é um dos mais jovens sistemas binários protoestelares já encontrados, como é inferido pela sua forte emissão de poeira no contínuo, com distribuição espectral de energia próxima de um corpo negro à temperatura de T = 33 K e L = 21 L<sub> $\odot$ </sub>, e ventos colimados (SANDELL et al., 1991; BLAKE et al., 1995). O companheiro, IRAS 4B, apresenta distância angular de 30" de IRAS 4A, ao passo que esta é resolvida em duas componentes com uma separação de cerca de 2". IRAS 4A , que se estende por uma escala de minutos de arco.

Há muito tempo se fazem estudos interferométricos na direção de IRAS 4A. Esse objeto foi mapeado com três transições de CS: 2-1, 3-2, 5-4 (LANGER et al., 1996). Descobriu-se, assim, duas componentes de velocidade centradas em 6,6 e 8,2 km s<sup>-1</sup>. A região também foi mapeada através das transições de HCN (1-0), C<sup>18</sup>O (1-0), <sup>13</sup>CO (1-0) e HCO<sup>+</sup> (1-0) (CHOI, 2001; CHOI, 2005a; CHOI, 2005b). Choi (2005a) também mostrou a extensão do vento de IRAS 4a através do mapeamento com SiO. Na figura 2.2.2 é mostrado o mapeamento com HCO<sup>+</sup> (1-0), nas componentes de aproximadamente 6 e 8 km s<sup>-1</sup>,



Figura 2.7 - Mapas da emissão de  $\text{HCO}^+$  (1-0). À esquerda, emissão de  $\text{HCO}^+$ (1-0) com velocidades radiais entre 5 e 7 km s<sup>-1</sup>. No centro, emissão da mesma transição, com velocidades radiais entre 7 e 9 km s<sup>-1</sup>. À direita, resolução observacional do feixe principal e estruturas residuais (CHOI, 2005a).

separadamente. A componente em 6 km s<sup>-1</sup> parece estar associada mais fortemente à protoestrela, enquanto que a componente em 8 km s<sup>-1</sup> está associada à nuvem ambiente em torno do núcleo denso.

# 2.2.3 HH2E e HH2H

Objetos Herbig-Haro (HH) são condensações de gás altamente excitado associadas com jatos e ventos do processo de formação estelar. HH 1 e HH 2 foram os primeiros exemplos encontrados desse tipo de objeto, na nuvem escura L1641N, localizada ao sul de Orion, a nuvem molecular gigante mais próxima do Sol, a aproximadamente 450 pc (HERBIG; JONES, 1981; GÂLFALK; OLOFSSON, 2008). Essas estruturas são mostradas na Figura 1.8, com foco no objeto HH2. Observações detalhadas com o telescópio espacial Hubble mostram que a estrutura de HH2 é resultado da interação do jato com a nuvem densa ambiente, produzindo uma estrutura complexa, brilhante e altamente ionizada (HESTER et al., 1998). Observações com o Chandra também indicam que as condensações de emissão mais intensa em HH2 (em particular, HH2H), estão associados à emissão de raios X.

#### 2.2.4 Detecção de PAHs

Pety et al. (2012) fizeram a primeira detecção do cátion l- $C_3H^+$  (a forma linear de  $C_3H^+$ ). Além deste, outros hidrocarbonetos simples são detectados na direção de diversas fontes, de nebulosas difusas à nuvens escuras (Pety et al. 2012 e referências por eles indicadas). São hidrocarbonetos tanto lineares quanto cíclicos, contendo até 3 carbonos, como  $C_3H$ e  $C_3H_2$  detectados nas bordas de nuvens moleculares iluminadas por fótons UV, cujas abundâncias não são ajustadas por modelos de reações químicas na fase gasosa (PETY et al., 2012). Por isso, uma via alternativa de produção dessas espécies foi proposta: a fragmentação de PAHs e grãos carbonados.



Figura 2.8 - À esquerda, resultado de medidas astrométricas no óptico do movimento próprio dos objetos HH associados à L1641N, feitas entre 1946 e 1979. A estrela C-S foi usada como referência do movimento (HERBIG; JONES, 1981). À direita, mapeamento específico da região HH2 pela emissão H $\alpha$ , evidenciando as substruturas de choque, entre elas HH2H e HH2E (RAGA et al., 1990)

A detecção das bandas de emissão atribuídas aos PAHs, no entanto, é rara em protoestrelas de baixa massa muito embebidas. Essas bandas são observadas em 57% dos discos de estrelas Herbig AeBe, mas em apenas 8% dos discos de estrelas T-Tauri (KAMP, 2011). Isso provavelmente se deve à maior emissão de fótons UV distante (*Far Ultraviolet* - FUV, energia média de 4,2 eV) das estrelas Herbig, que excitam os modos vibracionais dos PAHs. No caso das protoestrelas de baixa massa, somente em fontes que evoluíram para as classes II e III a taxa de detecção cresce, mostrando uma dependência com a radiação FUV do objeto central, mas também com os mecanismos de destruição, em particular, raios X mole (até ~ 2000 eV) (KAMP, 2011; SIEBENMORGEN; KRÜGEL, 2010; SIEBENMORGEN; HEYMANN, 2012). Na Figura 2.9 é apresentado um modelo de espectro de raios X típico desses objetos.

Siebenmorgen e Krügel (2010) discutem, através de modelos numéricos, a emissividade e sobrevivência de PAHs em discos de T-Tauri, submetidos à fótons FUV, UV extremo (*Extreme Ultraviolet* - EUV, energia média de 97 eV) e raios X mole (energia média de 1100 eV). Os próprios autores reconhecem a escassez de trabalhos experimentais a respeito da interação de fótons energéticos com PAHs, mas a partir de Omont (1986) e Voit (1992), consideram uma taxa de evaporação de átomos de H na interação com fótons UV e outra de  $C_2H_2$ , na interação com fótons de raios X. Para cada energia média de fótons utilizada, os autores consideram um número de átomos expelidos por evento de absorção de fótons: 9 para fótons EUV e 100 para fótons de raios X (OMONT, 1986; VOIT, 1992).

Cabe aqui salientar que a análise dos dados experimentais apresentados nesta tese, mostram que o padrão de fragmentação de PAHs em sua interação com fótons raios X é diferente do previsto nesses estudos anteriores. A intensidade da radiação é que determina a maior ou menor fragmentação molecular, mas a produção de hidrocarbonetos ionizados ou cíclicos mais simples, como c- $C_3H_2$ , certamente está ligada à fotodissociação por raios X de PAHs maiores, como sugere nossos resultados com naftaleno, antraceno, metil-antraceno e pireno.



Figura 2.9 - Modelo do espectro de raios X do objeto central que reproduz as observações (KAST-NER et al., 2002; STELZER; SCHMITT, 2004) na direção de uma da estrela T-Tauri Clássica TW Hydrae, com fluxo de fótons calculado à distância de 56 U.A. (NO-MURA et al., 2007).

# 2.3 Núcleos Ativos de Galáxias (AGNs)

Carl Seyfert (1911-1960) identificou em 1943 largas linhas em emissão, como FeII e OIII, na direção de uma pequena fração de galáxias que apresentavam um alto brilho em sua região central. Tais objetos são hoje conhecidos como galáxias Seyfert, sendo classificados em duas categorias: galáxias Seyfert 1, cujas linhas em emissão atômicas podem ser relativamente estreitas para esse tipo de objeto ( $\sim$ 500 km s<sup>-1</sup>) e também bastante largas (1000 a 5000 km s<sup>-1</sup>) e Seyfert 2, que apresentam somente linhas relativamente estreitas (SEYFERT, 1943; CARROLL; OSTLIE, 2006).

Dessas duas classes, as galáxias Seyfert 1 são as que emitem raios X mais intensamente. As análises da emissão de raios X de Seyfert 2 sugerem que se a origem da emissão é a mesma, o disco de acreção de um buraco negro, e a menor intensidade se deve à absorção por uma densidade de coluna de hidrogênio de  $10^{22-24}$  cm<sup>-2</sup>, mais alta do que para Seyfert 1 (CARROLL; OSTLIE, 2006).

Os núcleos muito brilhantes dessas galáxias ficaram conhecidos como Núcleos Ativos de Galáxias (*Active Galactic Nuclei* - AGN). Eles se caracterizam por possuir luminosidade bolométrica entre  $10^{42}$ - $10^{48}$  erg s<sup>-1</sup> (PADMANABHAN, 2006), sendo até 4 ordens de grandeza maior que a luminosidade bolométrica de uma galáxia normal. No centro de cada galáxia acredita-se que exista um buraco negro supermassivo. No caso dos AGNs, a luminosidade central é produzida por acreção de matéria ao buraco negro e também pelo *efeito Compton*<sup>3</sup> produzido pelo disco de acreção (emissão que representa 30% do total). No modelo unificado de AGNs, ambos, buraco negro e disco de acreção, são circundados por um denso torus, conforme ilustrado na Fig. 2.10 (URRY; PADOVANI, 1995). Na Fig. 2.11, mostramos um espectro de raios X típico de um AGN obscurecido (CARROLL; OSTLIE, 2006; PADMANABHAN, 2006; BRIGHTMAN; NANDRA, 2011).

Além das Seyferts, outras classes de galáxias com núcleos ativos são observadas: *Quasi Stellar Objetcs* (QSO), ou Quasares, sub-classificados em rádio "barulhentos" ou "quietos" - *Radio Loud* e *Radio Quiet*, respecticvamente; Rádio Galáxias, subclassificadas em Linhas Largas ou Linhas Estreitas - *Broad Line Radio Galaxies*, BLRG, e *Narrow Line Radio Galaxies*, NLRG), os Blazares, de dois tipos - Objetos BL Lac e Variáveis Opticamente Violentas (*Optically Violently Variables*, OVV) - e os LINERS (*Low Ionization Nuclear-line Emission Regions* - Regiões Nucleares de Emissão de Linhas de Baixa Ionização) (CARROLL; OSTLIE, 2006).

Descrevendo as classes de AGNs de maneira breve, os quasares possuem um núcleo muito parecido com uma estrela nas imagens no óptico. Os primeiros quasares descobertos fo-

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>espalhamento inelástico de fótons pela interação com partículas carregadas, resultando na diminuição de energia dos fótons



Figura 2.10 - Quadro esquemático das componentes principais de um AGN, segundo o modelo unificado. A luminosidade é produzida pelo processo de acreção de matéria e pela emissão Compton do disco. Largas linhas em emissão são produzidas por nuvens de gás se movendo rapidamente nas proximidades do buraco negro e linhas mais estreitas, por nuvens mais distantes. O disco de acreção é circundado por um denso torus de poeira. Jatos de partículas energéticas escapam perpendicularmente ao disco. O choque dessas partículas com o gás circundante, quando presente, produz intensa emissão em rádio em escalas de até Mpc(URRY; PADOVANI, 1995).



Figura 2.11 - Melhor ajuste do modelo de emissão da luminosidade de raios X (0,2-10 keV) do AGN 5170 (BRIGHTMAN; NANDRA, 2011).

ram associados à intensas emissões em rádio (*Radio Loud QSO*) e posteriormente foram descobertos quasares que não emitiam em rádio (*Radio Quiet QSO*). Já os blazares são caracterizados pela alta variabilidade temporal em sua luminosidade e alto grau de polarização da emissão no visível. Suas sub-classificações se diferenciam pela presença ou não de largas linhas de emissão em seu espectro (OVVs e BL Lac, respectivamente). Os LINERs, como o próprio nome diz, apresentam intensas linhas em emissão de baixa ionização, como OI e NII. Eles apresentam espectro similar às Seyfert 2, mas estão entre os AGNs de menor luminosidade, sendo discutível se a produção de sua luminosidade é realmente proveniente de um AGN ou de um surto de formação estelar (CARROLL; OSTLIE, 2006).

Todas essas classes de AGNs são compreendidas dentro de um modelo unificado, ilustrado na Fig. 2.12.



Figura 2.12 - Modelo unificado dos AGNs: Esquema da geometria de um AGN mostrando dependência das classes observadas de acordo com o ângulo de visada.

Seyfert 1 seriam galáxias observadas com ângulos entre 30 e 70 graus do plano do torus de poeira, permitindo observar as regiões de linhas estreitas e largas, numa galáxia cujos jatos não produzem emissão em rádio. Seyfert 2, por sua vez, seria a observação do mesmo tipo de galáxia por um ângulo menor que 30°, fazendo com que a radiação atravesse uma coluna de hidrogênio maior, ao longo do plano do disco/torus. A observação dos dois tipos de rádio galáxias - NLRG e BLRG - tem uma razão similar, para galáxias cujos jatos produzem emissão de rádio, pelo choque com o halo. Quasares seriam as galáxias observadas à um grande ângulo de visada em relação ao torus, diferenciado-se em *Radio Loud* ou *Radio Quiet* de acordo com a interação que os jatos do AGN tem com seu entorno, produzindo

ou não emissão de rádio. Blazares, por sua vez, seriam AGNs observados à ângulos de aproximadamente 90° em relação ao torus, permitindo observar diretamente na direção dos jatos. A variabilidade temporal em sua luminosidade estaria associada ao processo de acreção intermitente do buraco negro (CARROLL; OSTLIE, 2006; SIEBENMORGEN et al., 2015).

# 2.3.1 Detecção de PAHs

Bandas de emissão associadas aos PAHs são observadas em diversas classes de AGNs, como Seyfert 2, LINERs e quasares obscurecidos (KANEDA et al., 2008; MARTÍNEZ-SANSIGRE et al., 2008; SALES et al., 2013). A estabilidade molecular nesses ambientes sugere a presença de gás muito denso ( $\sim 10^{23-24}$  cm<sup>-2</sup>) para blindar a nuvem de PAHs contra a radiação por raios X (VOIT, 1992; TIELENS, 2011a; SALES et al., 2013).

Como veremos mais detalhadamente no próximo capítulo, as bandas de emissão em 6,6 e 7,7  $\mu$ m resultam da relaxação radiativa (o retorno de um estado perturbado para o equilíbrio) dos modos vibracionais de estiramento C-C. A razão entre a intensidade dessas bandas e as bandas resultantes de modos C-H, como 11,3  $\mu$ m, fornece informações a respeito do grau de ionização da nuvem de PAHs. Isso porque PAHs ionizados tendem a evaporar H de sua estrutura. Ao mesmo tempo, PAHs menores dominam a emissão em comprimentos de onda menores enquanto PAHs maiores, em comprimentos de onda maiores. Portanto, a razão entre as bandas 6,6 e 7,7  $\mu$ m fornece informações a respeito do grauna entre as bandas 6,6 e 7,7  $\mu$ m fornece informações a respeito do tamanho dos PAHs presentes na nuvem (O'DOWD et al., 2009).

Voit (1992) estimou a densidade de coluna e a estabilidade de PAHs associados à AGNs supondo uma distância de 1000 pc entre o AGN e a nuvem de PAHs. Mais recentemente, Sales et al. (2013), utilizando o telescópio Gemini, com resolução de 26 pc, puderam observar emissão de PAHs associada ao núcleo da galáxia Seyfert 2 NGC 1808. A nuvem de PAHs deve estar, portanto, associada à borda do torus que cerca o buraco negro e o disco de acreção, sendo protegida por ele. A proximidade da nuvem de PAHs em relação ao AGN é maior do que se pensava há 20 anos (SALES et al., 2013). No entanto, estudos experimentais a respeito da estabilidade de PAHs interagindo com fótons na faixa de energia observada nesses objetos (2-10 keV) continua ausente na literatura. Os dados experimentais apresentados nesse trabalho, pretendem preencher essa lacuna.

# 3 Propriedades e Fotofísica dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

#### 3.1 Propriedades

Intensas e largas bandas de emissão na faixa do infravermelho médio, em 3,3, 6,2, 7,7, 8,6, 11,2 e 12,7  $\mu$ m são uma característica comum do meio interestelar (MI), sendo observados na maioria dos objetos interestelares, como regiões HII, nebulosas de reflexão, estrelas Pós-AGB, nebulosas planetárias, discos protoplanetários, núcleos de galáxias e galáxias ultraluminosas no infravermelho (*Ultraluminous Infrared Galaxies* - ULIRGs). Essas emissões são conhecidas como "bandas no infravermelho não-identificadas" (*Unidentified Infrared* bands - UIR bands) e uma das principais hipóteses para a origem dessas bandas de emissão é a da fluorescência vibracional de grandes moléculas conhecidas como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* - PAHs). Estima-se que essas moléculas contenham em conjunto ~ 10% do carbono observado em galáxias com formação estelar e seriam as moléculas orgânicas mais abundantes (~ 10<sup>-7</sup>), como classe, da Via Láctea (TIELENS, 2011a; TIELENS, 2011b). Na Figura 3.1 são mostrados espectros no infravermelho médio de dois objetos astrofísicos, associando as bandas de emissão com os respectivos modos vibracionais moleculares.



Figura 3.1 - Espectro infravermelho médio da região de fotodissociação na Barra de Ôrion (Orion Bar) e da nebulosa planetária NGC 7027, dominados por traços em emissão, característicos dos modos vibracionais de moléculas policíclicas aromáticas, indicadas no topo. No espectro, também há evidências para um plateau subjacente e um fraco continuum que cresce com o comprimento de onda, atribuídas à clusters de PAHs e nanogrãos (TIELENS, 2008; TIELENS, 2013).

A fluoerescência<sup>1</sup> vibracional no infravermelho é devida à rápida redistribuição de energia proveniente da absorção de fótons no ultravioleta distante (*far-ultraviolet* - FUV) das estrelas próximas ou do campo de radiação médio do MI, excitando a molécula para seus modos vibracionais. Num ambiente de baixa densidade, onde a desexcitação colisional é improvável, as moléculas sofrem um decaimento espontâneo por fluorescência no infravermelho. A absorção de fótons FUV também pode levar à ejeção de elétrons através do efeito fotoelétrico e pode contribuir para o aquecimento do gás interestelar (TIELENS, 2011a; KWOK, 2007).

De maneira geral, o comprimento de onda de cada banda é determinado pelos modos vibracionais de estiramento da ligação C-H (3,3  $\mu$ m), de estiramento da ligação C=C (6,2  $\mu$ m), de estiramento da ligação C-C (7,7  $\mu$ m), de dobramento no plano da ligação C-H (8,6  $\mu$ m) e pelo dobramento para fora do plano também da ligação C-H (11,3 e 12  $\mu$ m), como ilustrado na Figura 3.2. Embora a literatura científica tenha focado as investigações nessas 6 bandas, traços de menor intensidade também marcam presença no espectro, como em 3,4  $\mu$ m, referente aos modos de estiramento C-H simétrico e anti-simétrico dos grupos funcionais metil e metileno (-CH<sub>3</sub> e -CH<sub>2</sub> substituindo um H periférico). Esses comprimentos de onda e os modos vibracionais a eles atribuídos estão listados na Tabela 3.1. Sua origem está associada a quaisquer estruturas moleculares contendo essas ligações, sendo essas moléculas indistinguíveis entre si através desse espectro. Dessa forma, os PAHs representam a principal classe de moléculas candidatas a originar esse tipo de emissão.



Figura 3.2 - Representação geométrica dos modos vibracionais associados aos PAHs, neste caso exemplificado através do benzeno, sua estrutura mais simples (PEETERS, 2002).

Dos traços de emissão de menor intensidade, a que ocorre em 3,4  $\mu$ m está entre as mais importantes, por indicar uma possível mistura de ligações alifáticas e aromáticas na es-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>capacidade de uma substância emitir luz quando exposta a radiação UV ou raios X

trutura molecular. No entanto, uma análise da intensidade dessa linha em relação à 3,3  $\mu$ m mostra que a razão de ligações alifáticas em relação às aromáticas é de 0,02 no MI. No espectro de algumas regiões circunstelares, essa razão pode aumentar, mas mesmo nesses casos, as assinaturas dos grupos alifáticos -CH<sub>3</sub> no espectro são componentes menores em relação aos CH aromáticos, provavelmente devido à questões de estabilidade estrutural sob bombardeamento de fótons (JOCHIMS et al., 1999; TIELENS, 2013).

$\lambda ~(\mu m)$	Modo de vibração		
Aromático $(sp^2)$			
3,29	estiramento de =C-H ( $\nu = 1 \rightarrow \nu = 0$ )		
$^{6,2}$	estiramento de $C=C$		
$7,\!6-8,\!0$	estiramento de C-C		
$^{8,6}$	dobramento no plano de $=$ C-H		
11,2	dobramento fora plano de $=$ C-H,		
	para átomos H periféricos não-adjacentes		
12,7	dobramento fora plano de trios $=$ C-H		
Alifático $(sp^3)$			
3,38	estiramento assimétrico de $CH_3$		
$3,\!42$	estiramento assimétrico de $CH_2$		
$3,\!49$	estiramento simétrico de $CH_3$		
$3,\!51$	estiramento simétrico de $CH_2$		
$3,\!46$	estiramento de -CH		
$6,\!85$	deformação assimétrica de $CH_{2,3}$		
7,25	deformação simétrica de $CH_{2,3}$		
(KWOK, 2007; TIELENS, 2008)			

Tabela 3.1 - Bandas de emissão no infravermelho de hidrocarbonetos observados no MI.

Os comprimentos de onda centrais dos modos de dobramento de -CH aromático são fortemente dependentes do número de ligações -CH periféricas em cada anel e também do estado de ionização da molécula. Para grandes moléculas aromáticas, a maior parte dos anéis estará ligada à outros anéis e haverá poucos grupos -CH isolados. Quando um grupo -CH não tem outro grupo -CH adjacente, ele é chamado CH-solo; quando há dois grupos adjacentes, eles são chamados CH-duo e assim por diante, como mostrado no esquema da Figura 3.3.

Outras bandas de emissão menos intensas geralmente acompanham estas mencionadas. O caso mais emblemático, pela sua intensidade, é a banda de emissão em 3,4  $\mu$ m, que sempre acompanha a de 3,3  $\mu$ m. A origem dessa banda é a presença de PAHs com grupos funcionais em sua estrutura, neste caso o grupo metila. Essa modificação na estrutura original dos PAHs também incorpora a presença de PAHs superhidrogenados, ou seja, com mais de um hidrogênio ligado à um C periférico, como ilustra a Figura 3.4.



Figura 3.3 - Exemplos de estrutura ilustrando a possibilidade de grupos CH adjacentes; (a) Quando o grupo -CH não tem vizinho é chamado solo-CH; (b) Dois grupos -CH adjacentes são chamados duo-CH; (c) Três grupos -CH adjacentes são chamados trio-CH; (d) Quatro grupos -CH adjacentes são chamados quarteto-CH e, (e) Cinco grupos -CH adjacentes são chamados quinteto-CH. As linhas pontilhadas indicam ligações de carbono para a estrutra principal da molécula (outros anéis benzênicos). (HUDGINS; ALLAMANDOLA, 1999).



Figura 3.4 - Exemplos de PAHs superhidrogenados e com grupos metil (-CH<sub>3</sub>) alifático. Essas estruturas são propostas para explicar a emissão em 3,4  $\mu$ m, que acompanha a banda de emissão em 3,3  $\mu$ m (LI; DRAINE, 2012).

Além da metila, outros grupos funcionais tais como amina  $(-NH_2)$  e hidroxila (-OH) podem substituir os hidrogênios periféricos, dando origem a outras bandas de emissão, ainda que menos intensas, nos comprimentos de onda mostrados na Tabela 3.2. Também há os PAHs desidrogenados, que perderam alguns dos átomos H periféricos, e espécies compostas por anéis de carbono e outros elementos, chamados heterociclos (TIELENS, 2008).

A intensidade típica da banda em 3,4  $\mu$ m, baixa em relação à 3,3  $\mu$ m, sugere uma baixa abundância de moléculas com grupos metila. As razões disso nos leva ao estudo da estabilidade dos diferentes tipos de PAHs, inclusive os metilados, uma das motivações do tcarbonadosrabalho apresentado nesta tese.

Functional group	Modo de vibração	$\lambda \; (\mu { m m})$	Fração*	
-CH aromático	estiramento	$3,\!3$	1	
	dobramento para fora do plano	11,2		
$CH_3$ (alifático)	estiramento assimétrico	$3,\!40$	0,02	
	estiramento simétrico	$^{3,5}$		
	deformação assimétrica	6,8		
	deformação simétrica	$7,\!3$		
	balanço	$9,\!6$		
Hidroxila (OH)	estiramento O-H	2,75	< 0,002	
	deformação OH	$7,\!4$		
	estiramento C-O	$7,\!9$		
Amina $(NH_2)$	estiramento N-H	$2,\!9\text{-}2,\!95$	< 0,01	
	deformação $\rm NH_2$	6,2		
	estiramento C-N	7,7		
		12,5		
Aldeído (HCO)	estiramento C-H	$3,\!5$	0,006	
		$3,\!65$		
	estiramento C-O	$5,\!9$		
	balanço C-H	7,2		
*Fração relativa ao hidrogênio aromático				
(DULEY; WILLIAMS, 1981; TIELENS, 2008)				

Tabela 3.2 - Comprimentos de onda de emissão no infravermelho devido à grupos funcionais ligados a anéis aromáticos.

Em relação a estrutura de PAHs individuais, ela pode ser dividida em duas grandes classes: de PAHs pericondensados, onde alguns átomos de carbono pertencem a três anéis, como no caso do pireno ( $C_{16}H_{10}$ ), por exemplo, e PAHs catacondensados, onde nenhum átomo de carbono pertence a mais de dois anéis como ocorre, por exemplo, no naftaleno -  $C_{10}H_8$ (Figura 3.5).

# 3.2 Física Molecular

A estrutura de uma molécula composta principalmente por carbono fica altamente instável e pode sofrer fragmentação, se submetida à radiação de fótons de  $\sim 285$  eV, a energia de absorção (e transição para estados mais excitados) de elétrons da camada mais interna do carbono. Como este é o principal componente dos PAHs, analisar as consequências da interação de fótons raios X, a partir dessa faixa de energia pode trazer informações a respeito dos seus principais padrões de fragmentação e ionização, parâmetros importantes em alguns cenários astrofísicos apresentados no capítulo anterior. Nas seções seguintes, descrevemos os processos envolvidos nessa interação.



Figura 3.5 - Estrutura molecular de alguns hidrocarbonetos aromáticos policíclicos representativos da classe. À esquerda, os PAHs pericondensados, cuja estrutura segue o preenchimento de anéis benzênicos no perímetro em torno de um dos anéis. À direita, os catacondensados, cuja composição de anéis benzênicos formam uma estrutura linear (TIELENS, 2005).

#### 3.2.1 Processos de Fotoexcitação e Fotoionização

Após a absorção de um fóton que excite um elétron de camada interna para um nível excitado da camada de valência ou sua remoção, cria-se um vazio na camada interna. Essa vacância será preenchida por um elétron em decaimento da camada de valência, com liberação do excesso de energia através de um dos seguintes processos (JENKINS, 1999):

- a) Fluorescência, pela emissão de um fóton, ou
- b) Efeito Auger, pela emissão de outro elétron da valência.

Esses mecanismos causam a relaxação do estado excitado. A escala de tempo típica desses decaimentos para a faixa de energia do ultravioleta e raios X moles é da ordem de femtosegundos ( $10^{-15}$  s). Para átomos de baixo número atômico (< 20), a fluorescência é um processo negligenciável (JENKINS, 1999).

Como nos referimos ao átomo de C neste trabalho, examinaremos o efeito Auger. Na Figura 3.6, estão representados os processos de decaimento Auger. A estrutura eletrônica da molécula sofre modificações ao absorver um fóton de energia h $\nu$ . A emissão de um elétron do sistema ocorre se o nível de energia da camada interna,  $E_c$ , for menor do que h $\nu$ . Dessa forma, um eletrón será liberado com energia cinética  $E_k$  dada pela equação do efeito foto-elétrico (COUTINHO, 2003; KOOSER et al., 2010):

$$E_k = h\nu - E_c \tag{3.1}$$

A molécula fica ionizada e, após a emissão deste elétron, haverá uma vacância na camada interna, que será preenchida pelo decaimento de um elétron da valência. Neste processo



Figura 3.6 - Processos de decaimento Auger: (a) estrutura eletrônica da molécula em seu estado fundamental; (b) e (c), estados excitados após absorção de um fóton. O estado excitado decai emitindo um elétron da valência através de um processo Auger espectador (d) ou Auger participante (e). A molécula ionizada com uma vacância na camada interna, decai emitindo um elétron da valência, através do processo Auger normal (f) (COUTINHO, 2003).

um outro elétron da valência pode ser emitido, deixando a molécula duplamente ionizada, processo (não-ressonante) denominado Auger normal. O segundo elétron que foi emitido é chamado de elétron Auger, e possui energia cinética dada pela diferença de energia entre o estado ionizado  $A^+$  e o estado final  $A^{++}$  (COUTINHO, 2003; KOOSER et al., 2010).

$$A + h\nu \to A^+ + e^- \to A^{++} + e^-_A \tag{3.2}$$

O sistema pode sofrer outras emissões eletrônicas, resultando em múltiplas ionizações.

A ionização da molécula pode não ocorrer, dependendo da energia do fóton absorvido. Dessa forma, a molécula fica num estado excitado onde o elétron da camada interna ocupa um nível de valência desocupado e não há ionização. O decaimento desse estado se dará com o preenchimento da vacância por um elétron da valência e pela emissão de um outro elétron ressonante. Há duas maneiras de ocorrer este decaimento ressonante: o processo Auger espectador, se o elétron excitado permanece no mesmo orbital e outros dois elétron da valência participam do processo de relaxação; e o Auger participante, se o elétron excitado participa do processo de relaxamento juntamente com outro elétron da valência. No caso do processo Auger espectador, haverá duas vacâncias na valência no estado final; e no segundo caso haverá uma vacância na valência. Nos dois casos a molécula sofre uma ionização simples (COUTINHO, 2003; KOOSER et al., 2010).

$$A + h\nu \to A^* \to A^+ + e_A^- \tag{3.3}$$

Os processos Auger ressonante ocorrem quando a energia dos fótons é sintonizada com a energia de transição da excitação. O mapeamento dessas ressonâncias proporciona a compreensão da estrutura eletrônica da molécula em estudo. No entanto, no caso do trabalho apresentado nessa tese, o mapeamento das ressonâncias se deu somente com a camada interna do carbono, em moléculas compostas somente de carbono e hidrogênio.

Este mapeamento é feito através de espectros de absorção, onde a energia dos fótons é variada e a intensidade da radiação absorvida é medida (Espectroscopia de Absorção de Raios X - XAS). Espectros de absorção de raios X de estrutura fina próximos da camada interna (NEXAFS - *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*) são obtidos quando os orbitais desocupados são sondados em processos de fotoexcitação.

#### 3.2.2 Fotodissociação Molecular

Fotodissociação é o processo de fragmentação de uma molécula após a absorção de um ou mais fótons. Ocorre uma conversão da energia dos fótons em energia interna da molécula. Se a energia transferida excede a energia da ligação mais fraca, a molécula se quebra, num processo descrito abaixo:

$$AB + Nh\nu \xrightarrow{1} AB^* \xrightarrow{2} A(\alpha) + B(\beta)$$
 (3.4)

onde h $\nu$  é a energia de um fóton com frequência  $\nu$  e N é o número de fótons absorvidos. AB<sup>\*</sup> representa a molécula excitada e A( $\alpha$ ) e B ( $\beta$ ) os fragmentos gerados após a dissociação. A Figura 3.7 apresenta alguns tipos básicos de fotodissociação (COUTINHO, 2003):

a) A molécula é excitada pelo fóton a partir do estado fundamental. A molécula se dissocia se o potencial do estado excitado é repulsivo ao longo de  $R_{AB}$ , a coordenada de distância intermolecular, repelindo e fragmentando as duas partes (A e B) da molécula com maior facilidade. Parte da energia será dividida entre os fragmentos gerados, em termos de energias vibracional, rotacional e cinética, além daquela que é consumida pela quebra da ligação.

b) A absorção multi-fótons, para fótons com energia menor que a energia de ligação,



Figura 3.7 - Tipos de fotodissociação molecular.  $R_{AB}$  é a separação intermolecular dos componentes A e B da molécula. A fotodissociação pode se dar através da absorção de um único fóton (a) ou de muitos fótons (b). Os gráficos (c) e (d) são exemplos de predissociação eletrônica e vibracional, respectivamente, e os gráficos (e) e (f) são ilustrações de fragmentações induzidas por excitações eletrônicas (COUTINHO, 2003; KOOSER et al., 2010)

também pode ocasionar dissociação.

c) A pré-dissociação eletrônica se caracteriza pela taxa de dependência entre dois estados eletrônicos. Um deles se dá quando um fóton excita a molécula para um estado excitado não-repulsivo (sem dissociação) e outro se dá quando a molécula transita deste estado para um estado eletrônico com potencial repulsivo, no qual a molécula se dissocie. A taxa de dissociação será dependente do acoplamento entre os dois estados eletrônicos.

d) A pre-dissociação vibracional: se caracteriza por uma molécula excitada a um estado que apresenta uma barreira para a dissociação. A molécula está em um estado quasi-estável dentro de um poço de potencial. A dissociação pode ocorrer através de dois processos: redistribuição de energia vibracional interna ou tunelamento pela barreira de potencial. O tempo de vida deste estado excitado vai depender da taxa de tunelamento e/ou da eficiência da transferência de energia interna.

e) A molécula é excitada para um estado eletrônico não-dissociativo que sofre uma transição para o estado eletrônico dissociativo. Por estar num nível quântico altamente excitado (acima do limiar de dissociação do estado fundamental), a ligação molecular eventualmente sofre uma quebra.

f) A molécula é excitada diretamente para um estado acima do limiar de dissociação, provocando a quebra da molécula.

A fotodissociação direta e a predissociação tem em comum a possibilidade de especificar o estado onde ocorrerá o processo de dissociação. A absorção de um único fóton define univocamente a energia do estado dissociativo.

# 3.2.3 Dissociação ultra-rápida

A relaxação eletrônica de uma molécula excitada na camada interna ocorre em uma escala de tempo da ordem de femtosegundos. É possível em alguns casos, no entanto, que a dissociação ocorra antes da relaxação eletrônica. Na dissociação ultra-rápida um elétron de camada interna é excitado para um orbital anti-ligante<sup>2</sup> previamente desocupado (HJELTE et al., 2001).Se o tempo de vida da vacância é da mesma ordem de grandeza da escala de tempo em que ocorre a dissociação (femtosegundos), isso significa que a excitação está produzindo estados altamente dissociativos. O decaimento da vacância criada é um processo exponencial, então alguns processos ocorrerão na geometria da molécula original e outros na geometria do fragmento dissociado (Fig. 3.8). O movimento nuclear é o que caracteriza o processo que leva à quebra da ligação molecular em escala de femtosegundos,

 $<sup>^2 {\</sup>rm orbital}$ molecular cuja energia ligação é mais alta do que os orbitais atômicos que se combinam para produzí-lo

em competição ou mesmo antes da relaxação eletrônica. A vacância inicial fica, após este processo, concentrada em um dos fragmentos liberados e o outro fragmento será neutro. O fragmento excitado, então, passa pelo processo de relaxação eletrônica. Esse conjunto de processos pode ser esquematizado da seguinte forma (COUTINHO, 2003; HJELTE et al., 2001):

$$AB + h\nu \longrightarrow AB^* \longrightarrow A + B^* \tag{3.5}$$

$$B^* \longrightarrow B^+ + e_A^- \tag{3.6}$$

Um fóton é absorvido pela molécula AB e fica em um estado excitado AB<sup>\*</sup>, que, ao invés de decair com a emissão eletrônica e posterior dissociação sofre, primeiro, uma dissociação  $(A + B^*)$  devido a um movimento nuclear, deixando um dos fragmentos excitado  $(B^*)$ , aquele que absorveu o fóton. A relaxação por decaimento Auger ocorre nesse fragmento, com a emissão de um elétron.



Figura 3.8 - Representação esquemática dos processos de dissociação ultra-rápida. Se o decaimento Auger e a dissociação ocorrem em escalas de tempo aproximadamente iguais, o decaimento Auger pode ocorrer em um dos fragmentos após a dissociação (COU-TINHO, 2003).

# 3.3 Fotofísica de PAHs

Os dados experimentais do trabalho apresentado nessa tese são de excitação da camada interna por fótons no raios X mole. No entanto, muitos trabalhos astronômicos publicados a respeito da fotofísica de PAHs são referentes à absorção de fótons UV, nas camadas de valência. Assim, discutiremos essas análises a seguir.

Por causa da predominância de fótons UV distante (Far Ultraviolet - FUV) no MI, a

química iniciada pela absorção desses fótons é bastante relevante para os PAHs interestelares. Em competição com o processo de relaxação por emissão no infravermelho, PAHs suficientemente excitados podem sofrer reações de fragmentação, tais como a perda de um átomo H ou um grupo funcional. A fotodissociação de PAHs por perda de H é contrabalanceada com reações com o próprio H, abundante na fase gasosa. Em reações do tipo

$$PAH + h\nu \xrightarrow{k(E)} PAH^* \longrightarrow PAH_{-H} + H$$
 (3.7)

е

$$PAH_{-H} + H \xrightarrow{\kappa_H} + PAH + h\nu \tag{3.8}$$

O parâmetro  $\psi$  descreve o equilíbrio entre esses dois processos (TIELENS, 2013):

$$\psi = \frac{k_H n_H}{k_{UV} p_{dis}(N_C, E)} \simeq 0.2 \frac{n_H}{N_C G_0 p_{dis}(N_C, E)},$$
(3.9)

onde n<sub>H</sub> é a densidade numérica de H, em cm<sup>-3</sup>,  $k_H$  é a taxa de reação de PAHs deshidrogenados com o átomo de H -  $\simeq 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> para benzeno, pireno e naftaleno uma vez ionizados (SNOW et al., 1998) -,  $k_{UV}$  é a taxa de absorção de fótons UV ( $\simeq 8 \times 10^{-10}$ N<sub>C</sub>G<sub>0</sub> s<sup>-1</sup>), sendo N<sub>C</sub> o número de carbonos na molécula, G<sub>0</sub> o campo médio de radiação UV interestelar na vizinhança solar e  $p_{dis}$  a probabilidade de dissociação. Por sua vez,  $p_{dis}$  envolve também dois processos competitivos: a taxa de resfriamento radiativo no infravermelho,  $k_{IV}$ , e a própria taxa de dissociação, k(E), na relação:

$$p_{dis} = \frac{k(E)}{k_{IR} + k(E)}.$$
(3.10)

A taxa de dissociação k(E) pode ser avaliada considerando o modo de vibração que leva à dissociação referente à uma temperatura efetiva  $T_e$ ,

$$k(E) = k_0(T_e)exp[-E_0/\kappa T_e],$$
(3.11)

onde  $k_0$  depende do potencial de interação e  $E_0$  é a energia de ligação do fragmento (TI-ELENS, 2005; TIELENS, 2013). A cobertura de hidrogênio dos PAHs é uma função de  $\psi$ : um crescimento na fração significa retirar sua cobertura de hidrogênio, transformando os PAHs em folhas de grafeno. PAHs com mais de 70 carbonos, sendo transformados em folhas de grafeno podem, subsequentemente, serem transformados em fulerenos (BERNÉ; TIELENS, 2012). PAHs com menor número de carbono tendem a se fragmentar em hidrocarbonetos menores. Em trabalhos anteriores, parâmetros de dissociação molecular de pequenos PAHs, derivados de experimentos, já sugeriam que a taxa de dissociação depende fortemente da energia interna e do tamanho dos PAHs (JOCHIMS et al., 1994; JOCHIMS et al., 1999). A evolução dos PAHs em relação ao seu tamanho e de acordo com a interação com fótons está ilustrada na Fig 3.9.



Figura 3.9 - Representação esquemática da evolução química dos PAHs no MI: no eixo vertical, os PAHs sofrem isomerização (mudam a sua geometria, mantendo o número de átomos), para se transformarem em fulerenos. No eixo horizontal, os PAHs sofrem des-hidrogenação e fragmentação, de forma a perder átomos de carbono e hidrogênio de sua estrutura, formando moléculas, como grafeno e, posteriormente, cadeias e anéis de carbono. Os dois processos ocorrem simutaneamente e competem entre si por diferentes mecanismos (TIELENS, 2013).

Além do processo de fotodissociação, a mesma faixa de energia de fótons também pode promover a ionização simples de PAHs, o que também altera o espectro infravermelho. As características globais do espectro de emissão infravermelha que apresenta bandas de PAHs são muito semelhantes de fonte para fonte, mas há variações sutis de da posição dos picos e da intensidade relativa de uma fonte para outra ou mesmo ao longo de uma fonte. Estudos experimentais complementados com cálculos de Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) - método quântico computacional para investigar a estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos - foram particularmente úteis para avaliar sistematicamente as características da emissão infravermelha de PAHs (DRAINE; LI, 2001; LI; DRAINE, 2001; BAUSCHLICHER JR. et al., 2009).

A intensidade das bandas de emissão apresenta sensível mudança de acordo com a carga elétrica da molécula. Assim, através da razão de intensidade entre as bandas, é possível classificar as regiões em termos de sua fração de ionização. PAHs neutros e ionizados possuem valores diferentes da razão  $11,3\mu$ m/7,7  $\mu$ m, sendo os do primeiro grupo mais altos que os do segundo, pois espera-se que a banda de  $11,3 \mu$ m, proveniente dos modos de dobramento C-H, caia com a ionização dos PAHs, enquanto que a de 7,7  $\mu$ m aumente. Os diferentes perfis de emissão de PAHs com diferentes cargas elétricas (e número de carbonos) estão ilustrados na Figura 3.10. Foram determinados os perfis espectrais de PAHs neutros, cátions e ânions com N<sub>C</sub> (número de carbons) entre 30 e 500 (BAUSCHLICHER JR. et al., 2009).



Figura 3.10 - Representação da emissão de PAHs de acordo com a carga e tamanho molecular (vermelho representa cátions; azul, PAHs neutros e verde, ânions), ilustrando a contribuição dos componentes de emissão com diferentes massas e estados de ionização em duas fontes astrofísicas: a Barra de Orion e Nebulosa do Retângulo Vermelho (HD44179) (BAUSCHLICHER JR. et al., 2009).

Apesar de não possibilitar a identificação específica de PAHs, esses resultados fornecem *insights* importantes a respeito da estrutura e composição desses PAHs e as condições fisicas do meio, em termos de grau de ionização.

# 3.3.1 PAHs duplamente ionizados

Pequenas moléculas carregadas duplamente em geral são metaestáveis: a separação de carga pode ocorrer e os fragmentos são acelerados por sua repulsividade mútua (explosão Coulombiana). As moléculas aromáticas, no entanto, resistem muito melhor à explosão de Coulomb do que outras moléculas (BURDICK et al., 1986).

De acordo com as condições do MI, modelos numéricos sugerem que a emissão infravermelha de PAHs depende do estado de carga e distribuição de temperatura das moléculas (BAKES et al., 2001). A produção de íons duplamente carregados de PAHs com mais de 24 átomos de carbono pode ser dominante para uma razão  $G_0/n_e$  maior que ~  $10^3$ , o que muda o grau de ionização da nuvem e, por consequência, seu acoplamento com o campo magnético.

Devido à predominância de fótons UV no MI, é esperada a produção de PAHs duplamente ionizados em duas etapas:

$$PAH \xrightarrow{h\nu} PAH^+ \xrightarrow{h\nu} PAH^{++}$$
 (3.12)

A seção de choque de fotoabsorção de PAHs com até 66 carbonos também foi obtida teoricamente (MALLOCI et al., 2007), tanto em estado neutro quanto cátions simples e duplamente ionizados, para fótons com energia entre  $\sim$ 7 e 17 eV e comprimentos de onda correspondentes às bandas de emissão dos PAHs ( $\sim$ 3-20  $\mu$ m).

A Figura 3.11 ilustra esses resultados, e mostra a contribuição de cada estado de ionização para as bandas de emissão nos diferentes intervalos de comprimento de onda: 2,5 a 3,5  $\mu$ m, 5 a 10  $\mu$ m, 10 a 15  $\mu$ m e bandas de comprimento de onda maiores que 15  $\mu$ m. É possível perceber que cátions e dicátions se comportam de maneira aproximadamente semelhante em termos de absorção nos diferentes intervalos de comprimento de onda. A seção de choque integrada mostra que, em média, os PAHs<sup>++</sup> absorvem ~2,5 vezes mais do que seus correspondentes uma vez ionizados e ~ 4,7 vezes mais do que seus correspondentes neutros. Se esse comportamento é equivalente em termos de fluorescência, a razão 11,3  $\mu$ m/7,7  $\mu$ m provavelmente conterá contribuições importantes de espécies duplamente ionizadas. Caso contrário, PAHs duplamente ionizados poderiam absorver radiação destes comprimentos de onda numa região composta por diversos estados de carga.

Malloci et al. (2007) também concluem que PAHs duplamente ionizados possuem seção de choque ligeiramente menor do que seus pares neutros para fótons entre 7 e 12 eV. No entanto, seja qual for o estado de ionização dos PAHs, todos contribuem para a extinção no FUV. Assim, estudos mais detalhados sobre suas propriedades e fotoestabilidade são recomendados, pois eles também devem contribuir para a extinção interestelar na banda de ~ 2715 Å (MALLOCI et al., 2007).

Em alguns ambientes astrofísicos, a segunda etapa de ionização para a produção de dicátions pode ser caracterizada por interação com fótons de raios X. Reitsma et al. (2014) foram os primeiros a aplicar estudos de espectrometria de massa para absorção de raios



Figura 3.11 - Frações da seção de choque de absorção de IV integrada nos intervalos espectrais de 2,5-3,5, 5-10, 10-15 e > 15  $\mu$ m, para PAHs neutros (losangos), cátions (cruzes) e dicátions (asteríscos). O painel inferior mostra as seções de choque de absorção total por número de carbono (MALLOCI et al., 2007).

X no nível 1s do carbono para o caso de cátions de PAHs (especificamente o coroneno -  $C_{24}H_{12}$ ) criando, a partir deles, ionizações duplas e triplas e fragmentos de dicátions e tricátions. Os resultados deste trabalho foram obtidos com fótons de energias entre 283 e 305 eV (REITSMA et al., 2014).

Há três canais possíveis de produção de tricátions, dois deles relacionados à dupla ionização Auger: (1) a vacância na camada interna é preenchida com a concomitante emissão de dois elétrons da camada de valência; (2) dois decaimentos Auger acontecem subsequentemente. Estes processos podem ser resumidos da seguinte forma:

$$PAH^+ + h\nu \to PAH^{+*} \xrightarrow{Auger} PAH^{+++} + 2e^-$$
 (3.13)

O terceiro canal de produção de tricátions é quando a emissão eletrônica de um decaimento Auger normal se choca com um elétron de valência fracamente ligado à molécula, estimulando sua emissão. Este processo pode ser resumido da seguinte forma:

$$M^{+} + h\nu \xrightarrow{\pi^{*}} PAH^{+*} \xrightarrow{Auger} PAH^{++} + e^{-} \xrightarrow{impacto \ eletr \hat{o}nico} PAH^{+++*} + 2e^{-} \qquad (3.14)$$

Para o coroneno dupla e triplamente ionizado, nas energias analisadas, a relaxação do mecanismo Auger é seguido, pela perda de H,  $H_2$  e também pela dissociação molecular, produzindo, principalmente, dois fragmentos simplesmente ionizados, para o caso de duplas ionizações, e um fragmento simples e outro duplamente ionizado, para o caso de triplas ionizações.

# 4 Metodologia Experimental

Neste capítulo, descrevemos a instrumentação, o aparato e as técnicas experimentais utilizadas. As medições foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A configuração experimental é dedicada à medição de fragmentos moleculares na fase gasosa, baseada em um espectrômetro de massas por tempo de voo.

# 4.1 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Radiação síncrotron é a radiação eletromagnética emitida por elétrons relativísticos orbitando um campo magnético. No esquema da Figura 4.1, são ilustradas duas partículas sofrendo aceleração centrípeta devido ao campo magnético **B**. A primeira, tem velocidade v muito menor que a velocidade da luz, c, emitindo um padrão de radiação de dipolo. A segunda, numa velocidade  $v \sim c$ , emite radiação altamente colimada, devido às distorções sofridas pelas linhas de campo elétrico da partícula. A cobertura espectral dessa emissão se estende do microondas à raios X duros. A radiação síncrotron é 100% polarizada linearmente e pode ser emitida de maneira pulsada.

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, localizado na cidade de Campinas, São Paulo, utiliza a aceleração de elétrons relativísticos em seu anel (Figura 4.2) para produzir radiação. Ele possui atualmente 15 linhas de luz em operação. Cada uma seleciona determinadas faixas do espectro da radiação para a realização de diversos tipos de experimentos, aplicando diferentes técnicas experimentais. O mapa das linhas experimentais está esquematizado na Figura 4.3.

Para reproduzir os processos de fotodissociação e fotoionização molecular que devem ocorrer em ambientes astrofísicos relacionados à emissão de raios X, como no envoltório de estrelas tanto jovens quanto evoluídas e discos de AGN's, foram utilizadas duas linhas experimentais: a linha do monocromador de grade toroidal (Toroidal Grating Monochromator - TGM) e a linha de expectroscopia de raios X (Soft X-ray Spectroscopy - SXS).



Figura 4.1 - Radiação de partículas carregadas se movendo num círculo na presença de um campo magnético B saindo do plano da página, em aceleração centrípeta. Para  $v \ll c$ , o padrão de radiação é toroidal. Para  $v \sim c$ , a radiação é altamente colimada. (BRADT, 2008)



Figura 4.2 - Hall Central do LNLS. Anel armazenador dos elétrons relativísticos e linhas experimentais.



Figura 4.3 - Quadro esquemáticos do Hall Central do LNLS, identificando-se as linhas de luz e o anel armazenador dos elétrons relativísticos.



Figura 4.4 - Fluxo de fótons através de cada cristal utilizado para seleção de energia na linha SXS (ABBATE et al., 1999).

A TGM fornece fótons entre 12 e 330 eV, selecionadas em energia por meio de três grades de difração toroidais, que abrangem diferentes regiões do espectro. A resolução espectral obtida, depende da grade em uso, mas em geral  $E/\Delta E > 300$  em condições normais de uso (ou seja, com fendas de entrada e saída de 100  $\mu$ m). Nessa linha, foram utilizados fótons especificamente em torno da ressonância C1s (entre 280 e 320 eV), com resolução experimental de ~ 0.3 eV e ~ 0.9 eV.

A SXS pode ser usada para fótons entre 900 e 5500 eV. A seleção em energia é feita pela difração em 4 tipos de cristais: YB66, Berílio, InSb e Si. O fluxo de fótons, em função da energia, obtida através de cada cristal é mostrado na Figura 4.4. Para obtenção de maior número de contagens de detecção, foi utilizado o cristal lnSb nas energias de 1900 e 2500 eV, com resolução espectral de  $\sim 0.9$  eV.

#### 4.2 Montagem Experimental

Além da fonte de radiação contínua, o estudo da fotoionização e fotodissociação molecular exige uma câmara de interação em ultra-alto vácuo, um analisador de massas de até  $\sim 200$  uma (unidade de massa atômica) e um sistema de sublimação de líquidos e sólidos. A Figura 4.5 mostra a montagem experimental baseada na instrumentação para: a espectrometria de massa por tempo de voo (*Time of Flight Mass Spectrometry* - TOF-MS), o sistema de injeção de amostras gasosas e um sistema de bombeamento composto de bombas de vácuo mecânicas e turbo-moleculares de grande porte, ambos acoplados numa câmara de ultra-alto vácuo (~  $10^{-7}$  mbar). A Figura 4.6 expõe o porta-amostra, no caso de amostra no estado líquido. A sublimação e introdução da amostra na câmara é realizada por diferença de pressão com a câmara.

Para a sublimação de amostras no estado sólido, utilizou-se um forno, constituído por um recipiente de aço inoxidável, capaz de armazenar até 800 mg de amostra, envolto por um fio de baixa resistência elétrica. O aquecimento do recipiente foi obtido pela passagem de corrente DC pelo fio e sua temperatura foi monitorada por um termopar. Essa montagem está ilustrada no esquema da Figura 4.7. A agulha de injeção foi alinhada perpendicularmente ao feixe de fótons e ao espectrômetro e posicionada entre as placas de extração do espectrômetro com a ajuda de um manipulador linear XYZ (LAGO et al., 2004).

Durante o experimento, a pressão da câmara de vácuo é mantida abaixo de  $10^{-6}$  mbar. Todas as moléculas utilizadas foram adquiridas junto à SIGMA-ALDRICH<sup>®</sup> (2011), com pureza  $\geq 99\%$ , não necessitando nenhum processo adicional de purificação a não ser a purga<sup>1</sup>, que elimina as impurezas do sistema de admissão de amostras. Essas medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

#### 4.3 O Espectrômetro

Nessa montagem, os fótons da linha de luz incidem perpendicularmente no feixe gasoso de moléculas no interior da camara em álto vácuo. Os íons e os elétrons resultantes da interação são extraídos em sentidos opostos por um campo elétrico intenso e uniforme. Os íons, então, atravessam o espectrômetro de massa por tempo de voo, que consiste primeiro de uma região de extração uniforme, seguido de uma região de aceleração e depois de uma região livre de campos, onde os íons com diferentes razões massa-carga (m/q) viajam em tempos diferentes, permitindo sua discriminação em massa no tempo. O conjunto experimental está esquematizado na Figura 4.8.

A figura 4.9 ilustra o funcionamento de um tubo de voo. Partindo de equações básicas de elestrostática, relacionando Força,F, aceleração, a, massa, m e carga, q das moléculas e o campo elétrico E aplicado na região de aceleração, temos que:

$$F = Eq, \tag{4.1}$$

$$F = ma, \tag{4.2}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>processo de purificação de amostras



Figura 4.5 - Montagem experimental utilizada. Destaque para a câmara de vácuo, o porta amostra, conectado ao sistema de admissão de amostras e o sistema de bombeamento.



Figura 4.6 - Porta-amostra para amostras líquidas. A imagem mostra uma montagem que permite o acoplamento de duas amostras ao mesmo tempo no sistema de admissão de amostras. Cada uma passa pelo processo de purga antes da injeção na câmara de vácuo.



Figura 4.7 - Esquema representativo do sistema de sublimação de amostras sólidas (LAGO et al., 2004).



Figura 4.8 - Diagrama esquemático da montagem utilizada para experimentos na fase gasosa (PILLING, 2006).



Figura 4.9 - Diagrama esquemático do método de discriminação de massas por tempo de voo. D é o tamanho do tubo de voo;  $x_0$  é a posição inicial da molécula e x, a distância na qual ela é acelerada pelo campo elétrico E. (GUILHAUS, 1995).

· ·

$$a = Eq/m. (4.3)$$

Aceleração, velocidade e tempo, por sua vez, se relacionam na forma:

$$a = dv/dt \tag{4.4}$$

е

$$v = \int (Eq/m)dt, \tag{4.5}$$

onde

$$v = v_0 + (Eq/m)t,$$
 (4.6)

onde  $v_0$  é a velocidade inicial da molécula. Portanto, o tempo em que a particula viaja na região de aceleração,  $t_a$ , será dada por:

$$t_a = \frac{v - v_0}{E} \left(\frac{m}{q}\right). \tag{4.7}$$

Na região onde os íons são formados, as moléculas estão submetidas à uma distribuição de velocidades. Assim, supondo que todos os íons se formam no mesmo local e são emitidos isotropicamente, portanto, algumas terão velocidade no sentido do detetor e outras no sentido inverso. A largura dos picos no espectro resulta basicamente da resolução do espectrômetro e da energia cinética dos fragmentos. O tempo  $t_a$  para cada uma dessas moléculas terá uma variação em termos de velocidade inicial  $\pm v_0$ . Fazendo  $v = -v_0$ , podemos escrever a equação 4.7 na forma:

$$t_a = \frac{2|v|m}{Eq}.\tag{4.8}$$

A posição da molécula evolui conforme:

$$x = \int v \, dt. \tag{4.9}$$

Logo,

$$x = x_0 + v_0 t + \frac{1}{2} (Eq/m) t^2.$$
(4.10)

Quando a molécula atinge a posição x, na entrada do tubo de voo, temos, por conservação de energia:

$$qV = qEx,\tag{4.11}$$

onde V é a diferença de potencial entre a amostra e a entrada do tubo de voo. Assim,

$$qEx = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \sqrt{2Ex \times \frac{q}{m}}.$$
(4.12)

Substituindo 4.12 em 4.8, temos que o valor de  $t_a$  é dado por:

$$t_a = x \sqrt{\frac{8}{V}} \times \sqrt{\frac{m}{q}}.$$
(4.13)

No interior do tubo de voo, a partícula está livre da ação de forças, e o tempo de voo,  $t_D$ , será dado por:

$$t_D = D/v \tag{4.14}$$

$$t_D = \frac{D}{\sqrt{2qEx/m}} = \frac{D}{\sqrt{2qV/m}} \tag{4.15}$$

ou

$$t_D = \frac{D}{\sqrt{2V}} \times \sqrt{\frac{m}{q}} \tag{4.16}$$

Desprezando o tempo de processamento de detecção do sinal, o tempo de voo,  $t_{TOF}$ , medido será:

$$t_{TOF} = t_a + t_D \tag{4.17}$$

Tanto em  $t_a$  quanto em  $t_D$  há proporcionalidade com a razão massa/carga. Conhecidas as demais grandezas e sintetizado-as numa constante C, vemos que o TOF pode ser escrito na forma:

$$t_{TOF} = C \times \sqrt{\frac{m}{q}} \tag{4.18}$$

O princípio é de que partículas com diferentes razões massa/carga levam tempos distintos para atravessar o tubo de tempo de voo e alcançar o detector. Os íons produzidos pela interação de fótons com a amostra são acelerados através de campos elétricos, recebendo todos o mesmo acréscimo de energia cinética na chamada região de aceleração.

Um conjunto de fontes de alta tensão é utilizada para controlar o espectrômetro e os detectores de elétrons e de íons. Elétrons e íons são conduzidos por grades eletrostáticas ( $\sim -450 \text{ e} +450 \text{ V}$ ) para detetores dispostos em sentidos opostos. Lentes eletrostáticas ( $\sim -1500 \text{ e} -2000 \text{ V}$ ) são utilizadas para focalizar os elétrons e os íons. Outras grades eletrostáticas estão dispostas no início e final do tubo de tempo de voo de forma a garantir que os íons estejam livres de forças ( $\sim -4500 \text{ V}$ ). Há também a tensão aplicada nas placas de multicanais para detecção dos elétrons e dos íons ( $\sim 2300 \text{ e} 3000$ ).

Os íons e os elétrons produzem sinais elétricos que são processados, interpretados e apresentados na forma de um espectro de contagem vs. tempo ou contagem vs. m/q.

A distribuição temporal dos íons depende do comprimento do tubo de voo (D), da voltagem de aceleração, da distribuição inicial de velocidades e da distribuição espacial dos íons ao serem formados.

A dispersão e o alargamento dos picos estão ligados às incertezas sobre a localização inicial do íon na região de extração, sua energia cinética inicial e a flutuações do campo elétrico (GUILHAUS, 1995; ANDRADE, 2008).

Dessa forma, pelas características do processo de aquisição de dados experimentais, analisam-se somente as partículas carregadas (cátions) resultantes de fotoionização e da fotodissociação de moléculas por fótons de raios X.

O espectrômetro de massa utilizado nos experimentos pode ser visto nas figuras 4.10 e 4.11.


Figura 4.10 - Foto do espectrômetro de massa por tempo de voo aberto na bancada. É possível identificar o tubo de voo, para onde são direcionados os íons, e a região oposta, para onde são direcionados os elétrons.



Figura 4.11 - Nesta foto, o espectrometro é mostrado dentro da câmara de vácuo, onde ocorre a injeção da amostra e dos fótons de raios X.

# 4.4 Aquisição de Dados

Os íons são detectados por duas placas de microcanais em série (*Microchannel Plate* - MCP) disposta numa configuração Chevron, como mostra o esquema da Figura 4.12. Os sinais dos elétrons e íons passam por pré-amplificadores e são processados em uma placa de conversão temporal/digital (*Time-to-Digital Converter* - TDC), ligada a um computador. Ambos os sinais são discriminados do ruído pela placa TDC.

A placa permite a detecção em coincidência de eventos oriundos de ionizações simples,



Figura 4.12 - Esquema de uma placa de microcanais em configuração Chevron, que otimiza a detecção de partículas carregadas.

dupla e tripla. Assim, ela discrimina os eventos que apresentam coincidência entre um, dois ou três íons com o primeiro fotoelétron detectado. Para cada tipo de coincidência é gerado, por software (IGOR - WaveMetrics), um conjunto de dados experimentais: de coincidência entre um fóto-elétron e um fotoíon (*Photoelectron Photoion Coincidence -* PEPICO) e coincidência entre um fotoelétron e dois fotoíons (*Photoelectron Photoion Photoion Photoion Photoion Photoion Coincidence -* PEPICO).

São usados dois softwares de aquisição de dados: MCDWin (FastCom), ligado à placa TDC (FastCom - P7886), e Igor Pro (WaveMetrics). O primeiro é o software de controle da placa TDC e o segundo, de tratamento de dados.

## 4.4.1 Técnica de Coincidências Fotoelétron-Fotoíon

Nos casos aqui apresentados, utilizando-se fótons de raios X moles, o processo de ionização resulta tipicamente em ~94% de ionizações simples, ~5% em ionizações duplas e ~1% em ionizações triplas. Nos espectros de massas dos fragmentos de moléculas, foi possível medir as coincidências entre eventos associados às duplas ionizações.

O processo de interação de fóton-molécula que dá origem à fotoionização e fragmentação é descrito pela reação:

$$M + h\nu \longrightarrow (M^+)^* + e^-, \tag{4.19}$$

seguido ou pelo decaimento radiativo

$$(M^+)^* \longrightarrow M^+; \tag{4.20}$$

ou pela fotodissociação

$$(M^+)^* \longrightarrow N_1^+ + neutros;$$
 (4.21)

ou pelo processo Auger

$$(M^+)^* \xrightarrow{Auger} (M^{++})^* + e^-, \qquad (4.22)$$

$$(M^{++})^* \longrightarrow M^{++} + e^-. \tag{4.23}$$

A interação do fóton com uma molécula resulta na ionização de um ou mais elétrons e na excitação da molécula para um estado iônico excitado, que pode se estabilizar como íon ou resultar na dissociação dessa molécula. Outra possibilidade é perder mais um elétron por processo Auger e estabilizar num estado duplamente ionizado. Maiores graus de ionização podem ocorrer dependendo da energia utilizada do fóton e da estabilidade da molécula.

Nesses casos, o conjunto das detecções da coincidência entre um elétron e um íon resulta num espectro de configuração PEPICO, envolvendo o tempo de voo e o número de contagens de cada íon. Na equação 4.21, evidenciamos o fato de ser esperada a formação de fragmentos neutros, por conservação de massa e carga, apesar da impossibilidade de detectá-los. Elétrons e íons são acelerados em sentidos opostos, devido ao campo elétrico homogêneo na região de interação fóton-molécula. O tempo de voo de cada íon é determinado pela diferença entre o tempo de detecção deste íon e de detecção do elétron oriundo do mesmo evento. O elétron, detectado primeiro devido à sua grande velocidade, aciona um sinal de inicialização (START) na placa TDC e a detecção do íon marca o tempo decorrido (STOP). Um espectro resultante dessa técnica é exemplificado no gráfico da Fig. 4.13, com a fragmentação da molécula de metil-benzeno ( $C_6H_5CH_3$ ).

#### 4.4.2 Técnica de Coincidências Fotoíon-Fotoíon-Fotoelétron

Nessa configuração, registram-se eventos relacionados à coincidência entre um fotoelétron e dois fotoíons. Os processos de ionização dupla (ou maior) são causados por ionização do tipo Auger. O íon duplamente ionizado se dissocia e resulta em dois íons uma vez ionizados. Essa cadeia de reações, de maneira similar ao descrito acima, se inicia com a equação 4.19, mas é seguida pela equação 4.22. Neste caso, no entanto, a molécula duplamente ionizada em estado excitado estabiliza com sua dissociação resultando em dois fragmentos ionizados, por conservação de massa/carga:

$$(M^{++})^* \longrightarrow B^+ + C^+ + neutros \tag{4.24}$$

Como anteriormente, o primeiro elétron produzido na cadeia de reações inicia a contagem de tempo ao chegar à placa TDC, proporcionando o sinal de inicialização no processo



Figura 4.13 - Espectro de tempo de voo dos fragmentos da molécula de metil-benzeno  $(C_6H_5CH_3)$ . Cada pico representa um íon, resultado de fragmentação da moléculamãe, no caso o metil-benzeno.

de aquisição experimental. Para o caso de duplas coincidências, no entanto, registram-se dois tempos de voo, para o primeiro e o segundo íon que chegam ao detector. A placa TDC pode fornecer tantos sinais de parada quanto forem os íons detectados numa certa janela de tempo, associados à um evento de ionização. Esse conjunto de dados caracteriza o espectro PE2PICO: o tempo de voo de cada íon e a contagem do número de eventos em coincidências entre esses dois íons, representado por um gráfico de três dimensões (duas de tempo e uma de contagens). Mostramos um exemplo desse tipo de espectro na Figura 4.14, para o caso da dissociação do metil-benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>).

#### 4.5 Tratamento e redução de dados

O ruído de fundo dos espectros PEPICO possuem um comportamento irregular, sendo mais intenso na região dos picos. Para anular esse efeito, ajustamos polinômios na linha de base e subtraímos de todo o espectro, conforme ilustrado na Fig. 4.15.

A partir dos dados de tempo de voo e conhecendo a relação quadrática entre massa/carga e tempo de voo dos íons (Equação 4.18), é possível realizar a idenficação molecular dos fragmentos detectados. Na Figura 4.16, mostramos um exemplo de mudança de espectro de tempo de voo para um espectro de massas equivalente.

A partir desses dados é possível determinar a eficiência de produção de fragmentos iônicos decorrente da fotodissociação molecular (percentual de rendimento iônico), os canais de fragmentação oriundos das ionizações múltiplas, a meia-vida da molécula mãe, entre outros parâmetros (BOECHAT-ROBERTY et al., 2009).

Para cada pico *i* são ajustadas gaussianas, cujas áreas  $A_i^d$  representam a contagem detectada de cada íon. O percentual de produção iônica (*Partial Ion Yield* - PIY) é calculado a partir da contagem total de cada íon, ou seja, das áreas sob cada pico da Figura 4.13. A contagem extraída do espectro PEPICO deve ser corrigida subtraindo-se as falsas contagens dos íons provenientes do espectro PE2PICO (SIMON et al., 1991). O número real de íons oriundos da ionização dupla,  $A_{i^+,j^+}^{2+}$ , dos fragmentos  $i^+$  e  $j^+$  depende da contagem detectada na placa TDC,  $A_{i^+,j^+}^{2d}$ , da eficiência de detecção de íons,  $\epsilon_i$ , e da eficiência de detecção de pelo menos um elétron do evento de ionização dupla,  $\epsilon_{e_2}$  e é dado por

$$A_{i^+,j^+}^{2d} = A_{i^+,j^+}^{2+} \times \epsilon_i^2 \times \epsilon_{e_2}, \qquad (4.25)$$

respectivamente para  $i^+$  e  $j^+$ .

Existe a possibilidade de não se detectar um dos elétrons da dupla ionização, levando à



Figura 4.14 - Mapa de coincidências entre íons da fragmentação do metil-benzeno - PE2PICO (pontos em azul). À direita e abaixo, regiões associadas à concentração de coincidências entre alguns íons.



Figura 4.15 - Trecho do espectro PEPICO da molécula de metil-benzeno. Em azul, o espectro com ruído de fundo, tendo sua linha de base ajustada por um polinômio, também em azul. Em vermelho, o resultado da subtração do ruído e a linha constante em zero, também em vermelho, como referência.



Figura 4.16 - À esquerda, o espectro é exposto na forma contagens vs. tempo. Através da relação entre massa/carga e tempo (Equação 4.18), é possível construir o espectro à direita, em termos de contagens vs. massa/carga.

uma falsa contagem de processo de ionização simples. A contribuição das falsas contagens para os picos do espectro PEPICO é dado por:

$$A_{i^+,j^+}^{2d} \times \epsilon_i (1-\epsilon_i) \epsilon_{e_2} = A_{i^+,j^+}^{2d} \times (1-\epsilon_i) / \epsilon_i, \qquad (4.26)$$

respectivamente para os íons  $i^+$  e  $j^+$ . Essa contribuição é, então, subtraída do número real de contagens de cada fragmento oriundo de ionização simples,  $A_i^+$ . Este, por sua vez, também depende da contagem de detecção dos fragmentos do espectro PEPICO,  $A_i^d$  (cujo valor é a área sob o pico para cada fragmento do espectro), da eficiência de detecção de

íons  $\epsilon_i$  e da eficiência de detecção de elétrons  $\epsilon_{e_1}$  de eventos de ionização simples.  $A_i^d$  será dado por dado por:

$$A_i^d = A_i^+ \times \epsilon_i \times \epsilon_{e_1}. \tag{4.27}$$

Assim, o número real de íons é dado por:

$$A_i^+ = \frac{A_i^d}{\epsilon_i \times \epsilon_{e_1}} - \frac{A_{i^+,j^+}^{2d} \times (1 - \epsilon_i)}{\epsilon_i^2 \epsilon_{e_1}}$$
(4.28)

## 4.5.1 Rendimento Iônico Parcial

A partir da contagem real, podemos extrair as porcentagens corretas de cada fragmento do espectro PEPICO e calcular o rendimento iônico parcial (*Partial Ion Yield* - PIY), que representa a probabilidade para caminhos de formação molecular a partir da fotodissociação. As intensidades relativas para cada fragmento f são obtidas por:

$$PIY_i = \left(\frac{A_i^+}{A_t^+}\right) \times 100\% \pm \Delta PIY_i, \tag{4.29}$$

onde,

$$\Delta PIY_i = PIY_i \times \sqrt{\left(\frac{\Delta A_i}{A_i^+}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_t}{A_t^+}\right)^2}.$$
(4.30)

onde  $A_i$  é a área corrigida do pico de um fragmento e  $A_t^+$  é a área total corrigida do espectro PEPICO. A incerteza  $\Delta PIY_i$  está relacionada à incerteza na determinação da área,  $\Delta A_i$ , para cada pico e à incerteza total,  $\Delta A_t$ . A incerteza em PIY é de ~ 10% do valor do próprio PIY, estando diferenciado por contagens altas e baixas.

De maneira análoga, o rendimento iônico dos espectros PE2PICO são analisados tomandose a contagem de cada coincidência de íons corrigida, em relação à soma das coincidências identificadas no espectro, obtendo o rendimento parcial de coincidência dupla (*Partial Double Coincidence Yield* - PDCY):

$$PDCY_{i,j} = \left(\frac{A_{i,j}}{A_t^+}\right) \times 100\% \pm \Delta PDCY_{i,j}$$
(4.31)

onde,

$$\Delta PDCY_{i,j} = PDCY_{i,j} \times \sqrt{\left(\frac{\Delta A_{i,j}}{A_{i,j}^+}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_t}{A_t^+}\right)^2}.$$
(4.32)

## 4.5.2 Seções de choque de fotoabsorção

A seção de choque de fotoabsorção de uma molécula é um parâmetro indispensável para determinar as seções de choque absolutas de fotoionização e fotodissociação. A seguinte metodologia foi aplicada baseada em Boechat et al. (2005): após o tratamento de subtração do ruído de fundo e falsas coinciências, o número de coincidências A detectado de um dado íon i de carga q+, é dado por:

$$A_i^{q+} = \epsilon_{e_{q+}} \epsilon_i^q I_0 n t_{exp} \sigma_i^{q+} = \epsilon_{e_{q+}} \epsilon_i^q K \sigma^{q+}, \qquad (4.33)$$

onde  $I_0$  é o fluxo de fótons que interage com o feixe de moléculas, n é o número de alvos por unidade de área,  $t_{exp}$  é o tempo de aquisição do experimento e  $\sigma^{q+}$  é a seção de choque de ionização da molécula. Considerando que esses parâmetros são fixos durante o experimento, resulta a constante  $K = I_0 n t_{exp}$ , em cm<sup>-2</sup>. Em termos de K, podemos considerar que a soma total de fragmentos para um determinado grau de ionização q+ é dado por:

$$A_t^{q+} = \sum_i A_i^{q+} = \epsilon_{e_{q+}} \epsilon_i^q K \sigma^{q+}.$$

$$(4.34)$$

Considerando, para o carbono, que toda absorção de fótons leva à um processo de ionização, a seção de choque de fotoabsorção,  $\sigma_{abs}$ , será dada pela soma das múltiplas seções de choque de fotoionização, que pode sofrer uma molécula, seja ionização simples, dupla, tripla (BOECHAT-ROBERTY et al., 2005).

$$\sigma_{abs} = \sum_{q=1}^{3} \sigma^{q+} = \frac{1}{K} \sum_{q=1}^{2} \frac{A_t^{q+}}{\epsilon_{e_q+} \epsilon_i^q}$$
(4.35)

A seção de choque total de ionização simples pode ser considerada como por:

$$\sigma^+ = \frac{A_t^+}{\epsilon_{e_+}\epsilon_i} \frac{1}{K} \tag{4.36}$$

Portanto, a seção de choque de fotoionização de uma molécula corresponde a uma fração da seção de choque de fotoabsorção para um dado estado de carga q. A seção de choque de ionização  $\sigma_i$  da molécula M (cuja ionização a torna  $M^+$ ), é dada por:

$$\sigma_i = \sigma^+ \frac{PIY_{M^+}}{100} \tag{4.37}$$

e sua seção de choque de fotodissociação,

$$\sigma_d = \sigma^+ \left( 1 - \frac{PIY_{M^+}}{100} \right). \tag{4.38}$$



Figura 4.17 - Seções de choque de fotoabsorção nas proximidades da borda C1s do carbono para as moléculas analisadas neste trabalho: tolueno, naftaleno, antraceno, metilantraceno e pireno. Por comparação, também adicionamos o perfil em energia do benzeno, mais simples precursor dos PAHs. A região entre as linhas tracejadas em cinza à esquerda, no entorno da ressonância (~ 285 eV), é ampliado no gráfico à direita. A legenda contém a energia do pico de fotoabsorção de cada molécula com precisão de um décimo de eV. Elas são ligeiramente diferentes por conta dos diferentes tipos de ligação molecular realizadas pelo carbono (HITCHCOCK GROUP, 1992).

Como as ionizações simples que resultaram na formação da molécula mãe ionizada e fragmentos simplesmente ionizados (com segundo fragmento neutro) representa cerca de 99% das coincidências medidas podemos aproximar a seção de choque de fotoabsorção pela soma  $\sigma_{abs} = \sigma_i + \sigma_d = \sigma^+$ .

Neste trabalho, apresentamos os resultados da fotoionização e fotodissociação de moléculas por fótons com energias próximas da camada C1s do carbono (285 eV - Fig. 4.17) e também para 1900 eV e 2500 eV. As seções de choque de fotoabsorção da camada interna do carbono para todas as moléculas analisadas neste trabalho foram obtidas a partir dos valores de força do oscilador fornecidos pela base de dados do Hitchcock Group. A relação da força do oscilador, f, com a seção de choque de fotoabsorção em Megabarns ( $10^{-18}$  cm<sup>2</sup>), é dada por  $\sigma_{abs} = 109.76097 \times f$  (BERKOWITZ, 2002). O composto metil-antraceno não consta na base de dados do Hitchcock Group. Com a proporção entre o benzeno e o metil-benzeno, estimamos a fotoabsorção do metil-antraceno a partir do antraceno. A ionização e dissociação foram determinadas para os fótons de energia 275 e 310 eV, antes e após a energia de ressonância, devido à forte variação da ionização e dissociação na ressonância.

Há pouca informação a respeito da fotoabsorção de moléculas na faixa de energia de 1900 eV e 2500 eV. Uma compilação de trabalhos experimentais existentes na literatura estão

mostrados no gráfico da Fig. 4.18

Destacamos as medidas de fotoabsorção do benzeno até 800 eV de Rennie et al. (2000), como sendo o único dado experimental disponível na literatura para moléculas em estudo sobre impacto de energias maiores que 500 eV. Acima dessa energia, é possível observar que a seção de choque atinge um limiar em aproximadamente 1,5 Mb (1 Mb =  $10^{-18}$  cm<sup>2</sup>). Isso é atribuído à uma correlação entre picos de ressonância observados em alta resolução e o comprimento das ligações moleculares. As outras informações utilizadas nesse contexto foram extraídas de Voit (1992), e Henkel et al. (1993), em termos de fotoabsorção por átomo e adaptadas para o caso de uma molécula contendo 6 átomos de carbono. Berkowitz (2002), baseando-se em Henkel et al. (1993), propõe funções de ajuste na forma:

$$F_B = ay^2 + by^3 + cy^4 + dy^5, (4.39)$$

onde  $F_B$  é a força do oscilador (a probabilidade de absorção de fótons) para o benzeno e y, a energia em eV. O intervalo entre 350 e 1740 eV, tem com coeficientes

$$(a; b; c; d) = (63, 45481; 41788, 6; -744315; 2407277),$$
(4.40)

e, para o intervalo entre 1740 e 10000 eV, os coeficientes são:

$$(a; b; c; d) = (-12, 4692; 52985, 36; -998930; -10323934).$$
(4.41)

Como a simples aplicação da fórmula não reproduziu os dados de Rennie et al. (2000), uma nova função foi definida de forma a ajustar os dados até 500 eV. A nova função, indicada em vermelho no gráfico, foi definida por

$$F_{Bnova} = F_B \times E, \tag{4.42}$$

onde é E um fator multiplicativo. Essa função se ajusta aos dados fornecidos por Voit (1992) até 1740 eV, e Henkel et al. (1993) para todo o intervalo de energia considerado. Neste trabalho, foram utilizados os valores de seção de choque em 1900 e 2500 eV obtidos a partir dessa função de Berkowitz (2002) modificada,  $F_{Bnova}$ . Eles são indicados por asteríscos cor de oliva no gráfico.

As seções de choque das moléculas investigadas nesta Tese estão esquematizadas na Figura 4.19, para fótons com energia de 310 e 2500 eV, em função do número de carbonos em cada molécula,  $N_C$ .



Figura 4.18 - Dados de seção de choque de fotoabsorção de diferentes fontes para 6 átomos de carbono. Círculos pretos: medidas da seção de choque de fotoabsorção do Benzeno (RENNIE et al., 2000). Losango roxo: medidas experimentais da seção de choque de fotoabsorção do carbono, neste caso equivalente a 6 átomos de carbono (HENKEL et al., 1993). Traçado verde: ajuste de pontos experimentais, equivalente a 6 átomos de carbono (VOIT, 1992). Traçado azul: ajuste de pontos experimentais, equivalente a 6 átomos de carbono (BERKOWITZ, 2002). Traçado vermelho: escalonamento feito a partir de Berkowitz (2002), para se ajustar aos pontos experimentais de Henkel et al. (1993). Essa última foi a função utilizada para obter a seção de choque de fotoabsorção do benzeno (equivalente a 6 vezes a do carbono) nas energias de 1900 e 2500 eV, destacadas com asteríscos cor oliva.



Figura 4.19 - Gráfico da seção de choque de foto<br/>absorção versus o número de carbono para Benzeno, Metil-<br/>benzeno, Naftaleno, Antraceno, Metil-antraceno e Pireno

# 5 Resultados experimentais e discussões

# 5.1 Metil-benzeno $(C_6H_5CH_3)$

Metil-benzeno, também conhecido como tolueno, tem peso molecular de 92 unidades de massa atômica - *uma* - e, assim como o benzeno, é um precursor dos PAHs. Sua estrutura, ilustrada na Figura 5.1, consiste na presença da metila como grupo funcional que substitui um hidrogênio na estrutura benzênica.



Figura 5.1 - Estrutura molecular do metil-benzeno.

#### 5.1.1 A Formação de íons por impacto de fótons em torno da borda C1s

Com nossos dados, pudemos determinar os principais canais de fotodissociação a partir da ionização simples com fótons na faixa de energia em torno do nível C1s para o metilbenzeno (tolueno). Para colocar nossos dados em uma escala absoluta, após a subtração do ruído de fundo e falsas coincidências, provenientes de ionizações duplas e triplas abortadas (SIMON et al., 1991), somamos as contribuições de todos os fragmentos detectados e normalizamos em termos da seção de choque de fotoabsorção medida por HITCHCOCK GROUP (1992). Para átomos de número atômico baixo, como o carbono, o nível de fluorescência é insignificante (CHEN et al., 1981). Portanto, para uma produção de fragmentos iônicos neste intervalo de energias de fótons, supomos que todos os fótons absorvidos levam à formação de cátions. A fotoabsorção de camada interna e o subsequente processo de ionização pode produzir instabilidade na estrutura molecular (rearranjos nucleares), levando a diferentes canais de dissociação. O espectro de massas do tolueno foi obtido em torno da energia da ressonância  $\pi^* \leftarrow C1$ s, entre 277,9 e 302,7 eV. Os espectros de massa obtidos são mostrados na Figura 5.2.



Figura 5.2 - Espectros de massa do metil-benzeno após exposição à fótons de raios X nas energias 277,9, 285,1, 286,6, 289,1 e 302,7 eV.

Na Figura 5.3, mostramos o espectro de massa do tolueno na ressonância C1s, 285,1 eV. É possível identificar os seguintes grupos iônicos (íons com diferentes números de carbono), devido à perda de carbono: grupo metila (12-16 uma), C<sub>2</sub> (24-28 uma), C<sub>3</sub> (36-41 uma), C<sub>4</sub> (48-53 uma), C<sub>5</sub> (60-66 uma), C<sub>6</sub> (73-78 uma) e C<sub>7</sub> (84-93 uma). No detalhe, também é possível identificar as moléculas duplamente ionizadas do grupo C<sub>7</sub>.

#### 5.1.2 Rendimento Iônico Parcial e caminhos de formação

Os picos foram ajustados com perfis gaussianos. A partir disso, foram calculados os redimentos iônicos parciais (*Partial Ion Yield* - PIY) para cada fragmento i. O PIY de um fragmento i é obtido como se segue:

$$PIY_i = \left(\frac{A_i^+}{A_t^+}\right) \times 100\% \pm \Delta PIY_i,\tag{5.1}$$

onde,

$$\Delta PIY_i = PIY_i \times \sqrt{\left(\frac{\Delta A_i}{A_i^+}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_t}{A_t^+}\right)^2},\tag{5.2}$$

sendo  $A_i^+$  a área do perfil gaussiano ajustado ao pico do fragmento *i* e  $A_t^+$  a soma das áreas do espectro PEPICO. O fator de erro estimado ( $\Delta PIY_i$ ) é devido à incerteza na área  $\Delta A_i$  para cada pico e a soma dessas incertezas,  $\Delta A_t$ . O erro de cada pico encontra-se



Figura 5.3 - Espectro de massa por tempo de vo<br/>o do tolueno depois da exposição a raios X em 285 eV.

no intervalo de  $\pm 10\%$  de PIY. A Figura 5.4 mostra os PIYs calculados para cada pico no espectro de massa do tolueno referente à energia de 285 eV. Os PIYs para todos os espectros são apresentados na Tabela A1 na seção de Anexos A.

A Figura 5.4 apresenta os PIYs da fragmentação do tolueno devido a fótons de 285,1 eV. A comparação destes dados com a fragmentação de benzeno na mesma faixa de energia pode nos fornecer informações a respeito da produção de íons metilados pela fragmentação do tolueno: em cada um dos grupos C<sub>n</sub>- (n=1-7), no espectro de massa, os fragmentos mais produzidos incluem aqueles com massa adicional de 15 *uma* (-CH<sub>3</sub>): C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>+, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> e C<sub>5</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, o que sugere que o grupo metil sobrevive à fragmentação do tolueno.

Comparamos a produção desses íons com a produção dos mesmos íons a partir da fragmentação de benzeno em condições semelhantes, utilizando os dados de Boechat et al. (2009), a Figura 5.5 ilustra essa comparação. A produção do radical metil ( $CH_3^+$ ) é semelhante em ambos, benzeno e tolueno; a produção de  $C_2H_3^+$  e  $C_3H_3^+$  apresentam diferenças consistentes, com maior produção pelo tolueno. A produção de  $C_4H_3^+$ , apesar de menor para o tolueno em quase todo o intervalo de energia, apresenta um comportamento aproximada-



Figura 5.4 - PIYs determinados para a fragmentação do tolueno por exposição a raios X de 285 eV.

mente constante em PIY, ao contrário da produção por benzeno, que cai drasticamente depois da ressonância. O mesmo comportamento pode ser notado na produção de  $C_5H_3^+$  pelo tolueno, mas dessa vez sendo ~ 2 vezes maior do que por benzeno. Se essas diferenças de padrão de fragmentação estiverem sendo afetadas pela presença do grupo metil no tolueno, talvez a dissociação do tolueno contribua mais para a produção de moléculas metiladas do que o benzeno.

No último grupo dos espectros de massa do tolueno,  $C_7$ , há a detecção de perdas de H a partir da molécula mãe. Notamos dois comportamentos diferentes de rendimentos iônicos ao redor do ressonância C1s. O tolueno ionizado e suas perdas de até 3 H partilham uma diminuição contínua no PIY com o aumento da energia, enquanto aqueles fragmentos com 5 e até a total perda de H tem um pico em PIY na energia da ressonância C1s. O mesmo comportamento dual é notado nas perdas de H a partir de benzeno: o benzeno ionizado e a sua perda de um H apresentam uma diminuição contínua em PIY com o aumento da energia, enquanto perdas de 2 a 6 H apresentam um pico na energia da ressonância. A Figura 5.6 mostra estes dois comportamentos separadamente para ambos, tolueno e



Figura 5.5 - Comparação entre os PIYs de CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> e C<sub>5</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> da fragmentação de benzeno e tolueno com fótons de energias em torno da borda C1s. Vermelho representa os dados do tolueno e preto, do benzeno. Os dados do benzeno são de Boechat et al. (2009). As linhas traçadas servem apenas para ajudar na visualização e comparação dos dados. As linhas verticais tracejadas indicam a energia da ressonância C1s. O tolueno provavelmente contribui mais para a produção de moléculas metiladas do que o benzeno.

benzeno, mas uma melhor compreensão teórica é necessária.

A Figura 5.6 também ilustra, na parte superior, que a ionização do benzeno e do tolueno são bastante semelhantes em termos de PIY. No entanto, o fragmento com a perda de um H, formando  $C_7H_7^+$  (propílio), a partir do tolueno, é mais estável que ambos (benzeno e tolueno), já que o propílio possui o maior rendimento de produção entre todos os fragmentos. A perda de um H do grupo funcional metila leva à incorporação do seu C ao anel, tal como é ilustrado no desenho da Figura 5.7.

A estabilidade desta estrutura e a da molécula mãe (o tolueno) sugere que a perda dos primeiros H's não quebram o anel aromático. Perder mais átomos de H poderia afetar a



Figura 5.6 - Comparação entre as perdas de H a partir do benzeno (linha tracejada) e tolueno (linha sólida) com fótons de energia em torno da borda C1s. As linhas servem apenas para facilitar a visualização dos dados. A linha vertical tracejada indicada a energia da ressonância C1s.

sua estabilidade e deveríamos esperar a formação de moléculas lineares, menos estáveis, provável causa da menor produção destes por fragmentação. Nota-se, mais uma vez pela figura 5.6, que as moléculas com menor perda de H tem, em geral, maiores PIYs.



Figura 5.7 - A formação do propílio a partir da ionização do tolueno (WATSON; SPARKMAN, 2007).

## 5.1.3 Fragmentos Duplamente Ionizados

Para o estudo de PAHs duplamente ionizados, Rosi et al. (2004) investigaram teoricamente a estrutura, fragmentação e estabilidade de  $C_6H_6^{++}$ , por simplicidade de tratamento, sendo o benzeno uma molécula pequena, mas precursora dos PAHs (ROSI et al., 2004). Experimentalmente, o tolueno apresenta maiores vantagens para investigar a estabilidade de dicátions e sua produção a partir da molécula mãe. A discriminação de íons duplamente carregados em espectros de massa é impossível (por exemplo, no espectro de massa de benzeno). No entanto, eles são facilmente identificados no espectro de massa do tolueno.

Shaw et al. (1998) relataram a identificação do íon  $C_7H_8^{++}$  decorrente da ionização de tolueno por fótons de energia de 23,8 eV. As características de aparecimento dos fragmentos duplamente ionizados nos nossos espectros de massa são os mesmos, conforme relatado anteriormente por eles: os picos apresentam o perfil mais estreito do que os referentes aos fragmentos uma vez ionizados, o que reflete a energia térmica dos íons (SHAW et al., 1998). Gluch et al. (2005), produzindo um espectro de massa do tolueno, por fragmentação com impacto de elétrons de 100 eV, também relatam o aparecimento de picos de dupla ionização de  $C_7H_n^{++}$ , com n=2-8 (GŁUCH et al., 2005).

Como na Figura 5.3, nossos espectros PEPICO do tolueno nas energias em torno da borda C1s mostram claramente moléculas duplamente ionizadas, cujos picos estão associados às moléculas  $C_7H_n^{++}$ , com n=3-8 (43-46 m/q). Além disso, aparecem pequenas estruturas em 20, 38,5 e 39,5 m/q, equivalente aos íons  $C_3H_4^{++}$ ,  $C_6H_3^{++}$  e  $C_6H_5^{++}$ . No entanto, a presente análise se concentrará apenas no estudo da estrutura e estabilidade dos fragmentos de dupla ionização com perdas de H e o próprio  $C_7H_8^{++}$ .

A Figura 5.8 mostra os PIYs destes íons como função da energia do fóton. Eles não apresentam qualquer tendência. A contribuição dos PIYs somados de todos os dicátions encontra-se entre 1,8 e 2,6 %, no intervalo de 277,9 a 302,7 eV. O mais estável é a molécula-mãe,  $C_7H_8^{++}$ , seguida por  $C_7H_2^{++}$  e  $C_7H_6^{++}$ .



Figura 5.8 - Tolueno e fragmentos por perda de H, duplamente ionizados.

Através do método PE2PICO, foi possível calcular o rendimento iônico parcial de duplas coincidências (PDCY) com fótons de 285,1 eV. Esses dados são apresentados na Tabela A2, na seção A2.

## 5.1.4 Seções de Choque de Fotoionização e Fotodissociação Absoluta

A partir dos valores de PIY encontrados, determinamos as seções de choque de fotoionização e fotodissociação, conforme explanado na seção 4.5.1. No caso do tolueno, a seção de choque de ionização simples não-dissociativa (fotoionização)  $\sigma_{ph-i}$  e a seção de choque de ionização simples dissociativa (fotodissociação),  $\sigma_{ph-d}$  podem ser determinadas com as relações:

$$\sigma_i = \sigma^+ \frac{PIY_{C_7H_8^+}}{100} \tag{5.3}$$

е

$$\sigma_d = \sigma^+ \left( 1 - \frac{PIY_{C_7 H_8^+}}{100} \right), \tag{5.4}$$

onde  $\sigma^+$  é a seção de choque total (BOECHAT-ROBERTY et al., 2005).

Tabela 5.1 - Valores da seção de choque de ionização simples e dupla,  $\sigma_{ph-i}$ ,  $\sigma_{ph-ii}$ , seção de choque de fotodissociação,  $\sigma_{ph-d}$  e seção de choque de produção de dicátions,  $\sigma_{++}$ , a partir de C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> em torno da borda C1s. A seção de choque de fotoabsorção ( $\sigma_{ph-abs}$ ) de HITCHCOCK GROUP (1992) também é mostrada.

Energia (eV)	Seções de Choque $(cm^2)$				
	$\sigma_{ph-abs}$	$\sigma_{ph-i}$	$\sigma_{ph-d}$	$\sigma_{ph-ii}$	$\sigma_{++}$
Tolueno					
277.9	$6.2 \times 10^{-20}$	$4.8 \times 10^{-21}$	$5.7 \times 10^{-20}$	$5.7 \times 10^{-22}$	$1.3 \times 10^{-21}$
285.1	$1.9 \times 10^{-17}$	$7.3 \times 10^{-19}$	$1.8 \times 10^{-17}$	$9.6 \times 10^{-20}$	$3.6 \times 10^{-19}$
286.6	$1.8 \times 10^{-18}$	$6.4 \times 10^{-20}$	$1.7 \times 10^{-18}$	$9.9 \times 10^{-21}$	$3.5 \times 10^{-20}$
289.1	$7.3 \times 10^{-18}$	$1.8 \times 10^{-19}$	$7.1 \times 10^{-18}$	$3.4 \times 10^{-20}$	$1.3 \times 10^{-19}$
302.7	$9.5 \times 10^{-18}$	$1.0 \times 10^{-19}$	$9.4 \times 10^{-18}$	$7.0 \times 10^{-20}$	$2.4 \times 10^{-19}$
Benzeno (BOH	ECHAT-ROBE	RTY et al., 20	009)		
285.1	$4.2 \times 10^{-18}$	$1.7 \times 10^{-19}$	$3.7 \times 10^{-18}$	-	-

Também podemos determinar a seção de choque de produção de dicátions do tolueno,  $\sigma_{C_7H_8^{++}}$ , e a seção de choque de produção total de dicátions,  $\sum \sigma_{C_7H_n^{++}}$ , com a soma do PIY de cada íon duplamente carregado:

$$\sigma_{ph-ii} = \sigma_{C_7 H_8^{++}} = \sigma^+ \frac{PIY_{C_7 H_8^{++}}}{100}$$
(5.5)

е

$$\sigma_{++} = \sum \sigma_{C_7 H_n^{++}} = \sigma^+ \frac{\sum_{n=2}^{8} PIY_{C_7 H_n^{++}}}{100}$$
(5.6)

Estes valores estão apresentados na Tabela 5.1.

#### 5.2 Implicações astrofísicas

Como mencionado anteriormente, a produção de grande PAHs é atribuída, principalmente, ao processo químico que ocorre no envelope circumstellar de estrelas AGB. T Dra, um estrela AGB rica em carbono, está a uma distância de 610 pc, com luminosidade bolométrica L = 6300 L<sub>☉</sub>, temperatura efetiva T<sub>\*</sub>= 1600 K, velocidade do gás em expansão v<sub>exp</sub> = 13.5 km s<sup>-1</sup>, e uma taxa de perda de massa de  $\dot{M} = 1.2 \times 10^{-6} M_{\odot}/yr$  (SCHÖIER et al., 2001). O espectro de raios X moles (0,2-2 keV) do objeto mostra a emissão centrada em  $\lesssim$ 1 keV, observado com ROSAT (RAMSTEDT et al., 2012). Para o modelo de fluxo radiativo desenvolvido neste trabalho, um valor de L<sub>X</sub>  $\approx 3.2 \times 10^{31}$  erg s<sup>-1</sup> foi usado para luminosidade de raios X, correspondendo a uma densidade N<sub>H</sub>  $\approx 4,0 \times 10^{21}$  cm<sup>-2</sup> (RAMSTEDT et al., 2012).

As principais sugestões de Ramstedt et al. (2012) para a origem da emissão de raios-X de T Dra são: 1) devido à acreção de massa de uma estrela companheira compacta (anã-branca), formando um sistema binário ou 2) emissão coronal a partir de um campo magnético de grande escala. Entretanto, para essa segunda hipótese, a densidade do gás perto da superfície estelar deve ser suficiente para absorver os raios X produzidos por um campo magnético na superfície. Assimetrias morfológicas poderiam afetar a fotoabsorção e permitir que fótons de raios X escapem da região. Dessa forma, estamos considerando nesse trabalho, o caso de binariedade. De fato, tem sido sugerido que a estrutura morfológica de CRL 618 e IRC 10.216, duas estrelas evoluídas e bem estudadas, são devido à companheiras binárias (CERNICHARO et al., 2015; VELÁZQUEZ et al., 2014). As simulações numéricas de de Val-Borro et al. (2009), de acréscimo de massa devido ao vento da AGB para para uma estrela companheira sugerem este cenário como razoável. O envoltório em expansão da estrela AGB proporcionaria a coluna de hidrogênio que absorve raios X provenientes da companheira, conforme prevê Ramstedt et al. (2012). Essa condição não requer qualquer estrutura morfológica mais especial, e é utilizado como cenário neste trabalho (Figura 5.9).

Seguindo as equações de Glassgold (1996), para uma simetria esférica e uma expansão uniforme do gás, com densidade de coluna  $\propto r^{-1}$ , a localização da companheira dentro do envoltório em expansão deve ser de ~ 45 UA da estrela AGB (GLASSGOLD, 1996). Disso resulta uma densidade de coluna de  $4,0\times10^{21}$  cm<sup>-2</sup> observando-se da Terra, como estimado por Ramstedt et al (2012).

O fluxo de raios X,  $F_X(E)$ , atenuado enquanto penetra o envoltório gasoso, é dado por:

$$F_X(E) = \frac{L_X}{4\pi r_2^2 h\nu} e^{-\tau}$$
(5.7)



Figura 5.9 - Esquema da geometria adotada.  $M_A$  é a estrela AGB e  $M_B$ , sua companheira. O fluxo de raios X em direção à estrela AGB é dada por  $r_2$  e a distância a partir da estrela ABG é dada por  $r_1$ . A distância entre as estrelas é dada por  $d = r_1 + r_2 \sim 45$  UA. Essa distância é calculada a partir da luminosidade em raios X,  $L_X \approx 3.2 \times 10^{31}$  erg s<sup>-1</sup>, atravessando uma coluna de hidrogênio de  $4 \times 10^{21}$  cm<sup>-2</sup>, estimados por Ramstedt et al. (2012).

onde  $r_2$  é a distância da companheira, e  $\tau$  é a profundidade ótica:

$$\tau = \sigma_X N_H \tag{5.8}$$

onde  $\sigma_X$  é a seção de choque de fotoabsorção total do gás no meio interestelar e N<sub>H</sub> é a densidade de coluna do hidrogênio. A partir de Draine e Tan (2003), considerando o fluxo de fótons com energia próxima da ressonância C1s, estimamos que  $\sigma_X$  é ~  $2.3 \times 10^{-21}$ cm<sup>-2</sup>. A densidade de coluna devida à densidade radial do envoltório no espaço que separa as estrelas é dada por::

$$N_H(r_1) = 2,67 \times 10^{36} \left[ \frac{1}{d} - \frac{1}{r_1} \right] \text{ cm}^{-2}, \tag{5.9}$$

onde d é a distância entre as estrelas e  $r_1$  a distância a partir da estrela AGB.

Com estes parâmetros, podemos avaliar as taxas de fotodissociação, ionização e meia-vida do tolueno, além da produção de ions duplamente carregados no envoltório de T Dra, no espaço entre as estrelas do sistema binário. A dissociação de uma dada molécula sujeita a um campo de radiação é dado por:

$$-\frac{dN}{dt} = Nk_{ph-d},\tag{5.10}$$

onde a taxa de fotodissociação,  $k_{ph-d}$ , é definida como

$$k_{ph-d} = \sigma_{ph-d}(E)F_X(E). \tag{5.11}$$



Figura 5.10 - Taxas de fotoionização e fotodissociação de tolueno e fotoprodução de dicátions em função da distância da estrela AGB.

Por outro lado, a taxa de fotoionização é dada por:

$$\varsigma_i = \sigma_i(E) F_X(E). \tag{5.12}$$

e a taxa de produção de dications é:

$$\varsigma_{ii} = \sigma_{++}(E)F_X(E). \tag{5.13}$$

Os resultados são mostrados na Figura 5.10. A fotoionização, fotodissociação e fotoprodução de dicátions cai drasticamente na direção mais interna do envoltório, por conta do aumento da opacidade. Um perfil radial de meia-vida do tolueno pode ser calculada a partir da equação 5.11, escrevendo  $t_{1/2} = ln2/k_{ph}$ , que resulta numa meia-vida de  $10^6$  anos à uma distância de  $3 \times 10^{14}$  cm (21 AU) da estrela AGB. Reações químicas adicionais devem ser inibidas a medida que as camadas de gás se expandem, criando um raio fotodissociação, determinada pela meia-vida molecular. A produção de moléculas é, assim, fortemente dependente do lado do envoltório que está de frente para a estrela companheira, no caso de binaridade. Além disso, se há atividade magnética presente no envoltório, os ions produzidos por estas reações fotoquímicas podem ser afetados por difusão ambipolar. Assim, a diversidade estrutural de ions simples e duplamente carregados poderiam ser partilhados através do envoltório, desencadeando uma nova rede de reações de ion-molécula nas camadas de gás em expansão de todo o envoltório da estrela AGB, o que ainda não tem sido explorado por modelos teóricos.

# 5.3 PAHs

Nas próximas seções, apresentamos os resultados obtidos com a fotoionização do naftaleno, antraceno, metil-antraceno e pireno, usando fótons com energias de 275, 310 (para o naftaleno e metil-antraceno), 1900 (naftaleno) e 2500 eV (para todas as moléculas). As amostras, obtidas comercialmente através da SIGMA-ALDRICH<sup>®</sup> (2011), tem pureza acima de 99%, não necessitando de purificação adicional.

Como exemplo de parâmetros estruturais desses pequenos PAHs, detalharemos o caso do naftaleno.

# 5.3.1 Naftaleno - $C_{10}H_8$

O naftaleno é o PAH mais simples, sendo constituído de dois anéis benzênicos, que compartilham elétrons  $\pi$ . Sua massa é de 128 *uma* e sua estrutura é ilustrada na Figura 5.11. O naftaleno tem um momento de dipolo de 0,000253 Debye.



Figura 5.11 - Estrutura molecular do naftaleno.

A estrutura eletrônica mais externa da molécula é caracterizada pelo orbital ocupado de energia mais alta (*Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO) e o orbital molecular desocupado de energia mais baixa (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - LUMO). A energia do orbital LUMO também define a afinidade eletrônica<sup>1</sup> (*Electron Afinity* - EA) da molécula e a energia do orbital HOMO, o seu potencial de ionização (*Ionization Potential* - IP). *Band gap* é a diferença entre essas energias. Esses parâmetros estão representados no esquema da Figura 5.12.

A geometria dos orbitais moleculares mais externos do naftaleno está apresentada na

 $<sup>^1 \</sup>mathrm{energia}$ liberada quando um elétron é adicionado a um átomo ou molécula neutra para formar um íon negativo



Figura 5.12 - Parâmetros da estrutura eletrônica de valência de uma molécula. HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), EA (Electron Afinity), IP (Ionization Potential) e Band gap, a diferença entre as energias EA e IP.



Figura 5.13 - Orbitais Moleculares do naftaleno

Figura 5.13. Todos são orbitais  $\pi$ , resultando da soma de orbitais atômicos p. Os orbitais HOMO são natureza ligante, enquanto quatro dos orbitais LUMO são anti-ligantes e dois ligantes.

As energias de HOMO e LUMO são -8,21 e -3,56 eV, respectivamente, resultando num gap -4,65 eV. Portanto, o primeiro potencial de ionização (PI) do naftaleno é de 8,21 eV (VIRUELA-MARTIN et al., 1992). A ressonância C1s do naftaleno se dá em 285 eV - (HITCHCOCK GROUP, 1992) - e seu o potencial de ionização é de 292 eV - (GORDON et al., 2003). A configuração eletrônica do estado fundamental do naftaleno é dada como segue, sendo os dez últimos orbitais moleculares referentes à camada interna - (HINCHLIFFE, 1977):

 $\begin{array}{l}1a_{u} \ 2b_{1g} \ 1b_{3g} \ 1b_{2g} \ 6b_{1u} \ 9a_{g} \ 7b_{3u} \ 1b_{1u} \ 7b_{1u} \ 6b_{3u} \ 5b_{1g} \ 8a_{g} \ 6b_{2u} \ 7a_{g} \ 5b_{3u} \ 4b_{1g} \ 6a_{g} \ 5b_{2u} \ 4b_{3u} \\ 3b_{1g} \ 5_{ag} \ 4b_{2u} \ 3b_{3u} \ 4a_{g} \ - \ camada \ interna: \ (3b_{2u} \ 2b_{1g} \ 3a_{g} \ 2b_{3u} \ 2b_{2u} \ 1b_{1g} \ 2a_{g} \ 1b_{3u} \ 1b_{2u} \\ 1a_{g}).\end{array}$ 

A Figura 5.14 apresenta os espectros de massa obtidos com as energias de fótons utilizadas. Os espectros estão normalizados pelo pico de maior intensidade em cada espectro.



Figura 5.14 - Espectros de massa do naftaleno, obtidos com a fragmentação por fótons de 275, 310, 1900 e 2500 eV. Os espectros estão normalizados pelo pico de maior intensidade ( $C_{10}H_8^+$  - m/q=128, no caso de 275 eV, e H<sup>+</sup> - m/q=1, para os outros).

Todos os espectros, não apenas do naftaleno como também de moléculas maiores, apresentam picos com larguras para os quais não podemos desconvoluir as contribuições individuais de cada fragmento. Para esses picos, ajustamos uma única gaussiana e calculamos a produção percentual total do conjunto de fragmentos envolvidos.

No entanto, foi possível identificar as ionizações dupla e tripla do naftaleno,  $C_{10}H_8^{++}$  e  $C_{10}H_8^{+++}$ , em todas as energias de fótons utilizadas. Além disso, também foi possível identificar diversos íons duplamente carregados, tanto com perda de hidrogênio como de carbono (por exemplo:  $C_6H_5^{++}$  e  $C_7H_3^{++}$ ). Na figura 5.15, identificamos o pico referente à dupla ionização do naftaleno, com estrutura destacada em relação ao grupo  $C_5H_n^+$ , n=0-4.



Figura 5.15 - Espectros de massa do Naftaleno no intervalo 57-67 m/q. Dupla ionização.

Como é possível perceber da Figura 5.14, a produção relativa de íons de naftaleno cai com o aumento da energia dos fótons, decorrente da maior fragmentação molecular. Destacamos na Figura 5.16 a identificação dos picos referentes ao naftaleno ionizado. Os PIYs de  $C_{10}H_8^+$  empregando fótons de 1900 eV e 2500 eV são de 0,7% e 0,2%, respectivamente. Os PIYs de cada fragmento ou grupo de fragmentos identificados estão expostos na Tabela A3 na seção de Anexos A.



Figura 5.16 - Espectros de massa do Naftaleno, no intervalo de 120-130 m/q. Ionização simples.

# 5.3.2 Antraceno - $C_{14}H_{10}$

O antraceno, de massa 178 $\mathit{uma},$ é o composto por 3 anéis benzênicos. A figura 5.17 ilustra sua estrutura molecular.



Figura 5.17 - Estrutura molecular do antraceno.

A Figura 5.18 apresenta o espectro de massa obtido com fótons de energia 2500 eV. No detalhe, é possível identificar as estruturas correspondentes ao antraceno simples, dupla e triplamente ionizados.

Novamente, o espectro apresenta intervalos de tempo em que não é possível desconvoluir



Figura 5.18 - Espectro de massa da fragmentação do Antraceno devido à fótons de 2500 eV.

as contribuições individuais de cada fragmento. Para esses intervalos, ajustamos uma única gaussiana e calculamos a produção percentual total do conjunto de fragmentos envolvidos. Os íons identificados, assim como seus respectivos rendimentos percentuais (PIY), são apresentados na tabela A.4. Nesta tabela, também apresentamos a razão dos picos em relação ao pico pai, o pico do antraceno, (*Relative Ion Yield* - RIY).

# 5.3.3 Metil-antraceno C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>

Substituindo um hidrogênio a partir da estrutura do antraceno com um grupo metila, temos metil-antraceno, de massa 192 *uma*. A Figura 5.19 mostra a estrutura do metil-antraceno utilizada nos experimentos (2-metil-antraceno).



Figura 5.19 - Estrutura do Metil-antraceno.

A fragmentação do metil-antraceno foi obtida com fótons de energia 275, 310 e 2500 eV. O espectro de fragmentação em cada uma dessas energias é mostrado na Figura 5.20.



Figura 5.20 - Espectros de massa do metil-antraceno, obtidos com a fragmentação por fótons de 275, 310 e 2500 eV. Os espectros estão normalizados pelo pico de maior intensidade.



Figura 5.21 - Detalhe das estruturas referentes à ionização simples do metil-antraceno nos espectros de massa devido à fótons com energia de 275, 310 e 2500 eV.

Na Figura 5.21 destacamos a estrutura correspondente ao metil-antraceno nos espectros de massa referentes à fótons de energia 275, 310 e 2500 eV. Notamos a sobrevivência da molécula mesmo em 2500 eV.

Na Figura 5.22 destacamos as estruturas correspondentes à dupla ionização do metilantraceno,  $C_{15}H_{12}^{++}$ . É possível acompanhar também a mudança dessa estrutura em relação àquela correspodente à  $C_{15}H_9^{++}$ , o que sugere que o aumento da energia de ionização resulta numa maior tendência de perda do grupo metila da molécula. Esse comportamento nunca havia sido notado, e não há nenhuma previsão teórica para tal.

A Tabela A4 na seção de Anexos A apresenta o rendimento iônico parcial (PIY) e rendimento iônico relativo (*Relative Ion Yield* - RIY) dos fragmentos identificados.



Figura 5.22 - Detalhe das estruturas referentes à ionização dupla do metil-antraceno nos espectros de massa devido à fótons com energia de 275, 310 e 2500 eV.

# 5.3.4 Pireno - $C_{16}H_{10}$

O pireno é composto de 4 anéis benzênicos estruturados de forma compacta, com massa de 202 *uma*. A Figura 5.23 mostra a estrutura molecular do pireno.

A fragmentação do pireno foi obtida através de fótons com energia 2500 eV. O seu espectro de fragmentação é mostrado na Figura 5.24. No detalhe, é possível identificar as estruturas correspondentes ao pireno simples, dupla e triplamente ionizado. A Tabela A5 na seção de Anexos A apresenta o rendimento iônico parcial (PIY) e o rendimento iônico relativo (*Relative Ion Yield* - RIY) dos fragmentos identificados.



Figura 5.23 - Estrutura molecular do pireno.



Figura 5.24 - Espectro de massa do pireno, devido à interação com fótons de 2500 eV. No detalhe à esquerda, as estruturas de ionização dupla e tripla e no detalhe à direita, a estrutura associada à ionização simples.

## 5.4 Discussão

Nesta seção, apresentamos os resultados de seções de choque de ionização e de produção de dicátions e tricátions (quando for o caso) das moléculas relacionadas neste trabalho.

#### 5.4.1 Multi-ionização do Naftaleno

A Figura 5.25 mostra a seção de choque de produção da multi-ionização do naftaleno em termos de energia. É possível verificar que a seção de choque de íons simplesmente carregados cai 4 ordens de grandeza, mas a dupla e tripla ionização sofrem uma variação menor com o aumento da energia dos fótons. Em 2500 eV, a seção de choque de produção de íons duplamente carregados é 4,5 vezes maior que a de simplesmente carregados.



Figura 5.25 - Seções de choque ionização simples, dupla e tripla do naftaleno devido a fótons com energia de 275, 310, 1900 e 2500 eV.

#### 5.4.2 Fotoionização em função do número de carbonos

A Figura 5.26 mostra as seções de choque de ionização por número de carbono  $\sigma_{ion}/N_C$  do naftaleno, antraceno, metil-antraceno e pireno em 2500 eV, como função do número de carbonos em cada molécula,  $N_C$ . O metil-antraceno destaca-se por apresentar uma queda no valor da seção de choque, em relação ao antraceno.

A Figura 5.27 mostra as seções de choque de dupla ionização por número de carbono  $\sigma_{++}/N_C$  também do naftaleno, antraceno, metil-antraceno e pireno em 2500 eV, como função do número de carbonos em cada molécula,  $N_C$ . Mais uma vez, o metil-antraceno apresenta uma queda no valor da seção de choque, embora em menor intensidade do que no caso da ionização simples, em relação ao antraceno. Além disso, exceto pelo metil-antraceno, é possível notar uma tendência mais acentuada do que no caso da ionização


Figura 5.26 - Seções de choque de ionização simples do naftaleno, antraceno, metil-antraceno e pireno por fótons de 2500 eV.



Figura 5.27 - Seções de choque de ionização dupla do naftaleno, antraceno, metil-antraceno e pireno por fótons de 2500 eV.

simples, de maior produção de duplas ionizações em função de  $N_C$ .

A Figura 5.28 mostra  $\sigma_{ion}/N_C$  do benzeno (BOECHAT-ROBERTY et al., 2009), tolueno, naftaleno e metil-antraceno, em ~ 310 eV, em função de N<sub>C</sub>. Neste caso, o tolueno se destaca por apresentar uma queda no valor da seção de choque, em relação ao benzeno. A ausência de dados sobre o antraceno para essa energia de fótons não nos permite analisar o comportamento do metil-antraceno.



Figura 5.28 - Seções de choque de ionização simples do benzeno (BOECHAT-ROBERTY et al., 2009), tolueno, naftaleno e metil-antraceno por fótons de  $\sim 310~{\rm eV}.$ 

Mesmo que em faixas de energia diferentes, o que há de comum entre os gráficos apresentados é que as moléculas com grupo metil apresentam seções de choque sensivelmente menores do que suas correspondentes sem grupo funcional. Se elas tem menor seção de choque de ionização, isso significa que apresentam maior tendência de fragmentação. A fotoestabilidade molecular depende da forma de estruturação de seus átomos. O anel aromático tem a característica de que os elétrons do orbital  $\pi$  (de valência) serem deslocalizados, suprindo com mais facilidade a ausência de um elétron, provocada pela fotoionização, e mantendo intacta a estrutura da molécula. No caso de moléculas com ligações alifáticas, essa característica está ausente, facilitando a fragmentação da molécula. Esses resultados são reforçados pelo trabalho de Jochims et al. (1999), que estabelece um parâmetro de fotoestabilidade molecular, R, em relação à sua estrutura. Conclui-se que o comportamento observado por eles para fótons UV, referentes à perda de H pela molécula, se repete para energias muito maiores, como apresentamos neste trabalho. Os parâmetros de fotoestabilidade R calculados por Jochims et al. (1999) para as moléculas estudadas nesta Tese são apresentados na Figura 5.29.



Figura 5.29 - Parâmetros de fotoestabilidade R para as moléculas estudadas nesta Tese. Adicionamos também o metil-naftaleno, para comparação. As moléculas com grupo metil apresentam sistematicamente menor estabilidade e se fragmentam com mais facilidade no UV (JOCHIMS et al., 1999). As faixas de energia de 310 eV e 2500 eV possuem o mesmo comportamento.

### 5.4.3 Ionizações dupla e tripla do antraceno: fótons vs. partículas $\alpha$ e prótons

Os dados de fotoionização do antraceno com fótons de 2500 eV, tendo como consequência sua fragmentação, podem ser comparados com dados obtidos por Postma et al. (2010), da fragmentação do antraceno utilizando He<sup>++</sup> com energias de 8, 20 e 30 keV e H<sup>+</sup>, com energias de 10 e 15 keV. Na Tabela 5.2, mostramos os valores percentuais de ionização dupla e tripla encontrados, relativos à molécula mãe, o próprio antraceno (*Relative Ion Yield* - RIY) neste trabalho e no de Postma et al. (2010).

É possível notar que a produção de ionizações triplas, relativa à molécula mãe, é maior com

Carga	Fótons		$^{a}\mathrm{He}^{++}$		a	H+
	$2500~{\rm eV}$	8  kV	20  keV	30  keV	10  keV	15  keV
$C_{14}H_{10}^+$	100	100	100	100	100	100
$C_{14}H_{10}^{++}$	398,8	119	136	154	180	200
$C_{14}H_{10}^{+++}$	$0,\!3$	3	7	12	14	17
0 ( D 0 0 0 0 1 0						

Tabela 5.2 - Rendimento iônico relativo à molécula mãe - (*Relative Ion Yield* - RIY) das ionizações dupla e tripla do antraceno, via bombardeamento por fótons,  $He^{++} e H^+$ .

<sup>a</sup>(POSTMA et al., 2010)

interação do antraceno por prótons e partículas *alpha* do que com a interação por fótons de 2500 eV. A produção de ionizações duplas, no entanto, é substancialmente maior pela interação com fótons, representando quase o dobro da produção por interação de prótons com 15 keV.

### 5.4.4 Implicações Astrofísicas

Voit (1992) foi o primeiro a analisar a sobrevivência de PAHs no entorno do núcleo de galáxias ativas. Apesar da ausência de dados experimentais a respeito da destruição de PAHs por fótons com energias acima de 1500 eV, Voit (1992) conclui que os PAHs presentes nas poucas galáxias Seyfert são protegidos por uma grande densidade de coluna de gás e poeira ( $\geq 10^{22}$  cm<sup>-2</sup>), absorvendo os raios X.

Usamos os dados experimentais da fotoionização e fotodissociação de PAHs com fótons de 2500 eV para testar essa hipótese, cujo resultado é apresentado nesta seção. Para estudar os efeitos da fotoionização de naftaleno, antraceno, metil-antraceno e pireno em ambientes circun-nucleares, calculamos a taxa de ionização, fotodissociação, e produção de ionizações duplas (dicátions) desses compostos, considerando uma luminosidade  $L_X =$  $1,6 \times 10^{40}$  erg s<sup>-1</sup> para o AGN, e que os PAHs estejam até 26 pc de distância, conforme observado por Sales et al. (2013) para a galáxia Seyfert 2 NGC 1808.

No presente trabalho levamos em conta 5 cenários para a densidade de coluna de H, N<sub>H</sub>, do torus que circunda o AGN: 1) N<sub>H</sub> = 0, ou seja, ausência de atenuação, 2) N<sub>H</sub> =  $1 \times 10^{22}$  cm<sup>-2</sup>, 3) N<sub>H</sub> =  $5 \times 10^{22}$  cm<sup>-2</sup>, 4) N<sub>H</sub> =  $1 \times 10^{23}$  cm<sup>-2</sup> e 5) N<sub>H</sub> =  $5 \times 10^{23}$  cm<sup>-2</sup>.

A seção de choque de absorção de raios X em 2500 eV foi calculada a partir da Figura 1 de Draine e Tan (2003). Extraindo os dados dessa figura e, sabendo que  $\tau = \sigma_x N_H$ , determinamos a seção de choque total:

$$\sigma_t = \sigma_{gas} + \sigma_{ext} + \sigma_{scat}, \tag{5.14}$$

onde  $\sigma_{gas}$  é a seção de choque de absorção do gás,  $\sigma_{ext}$  é a seção de choque de absorção da poeira e  $\sigma_{scat}$  é a seção de choque de espalhamento da poeira. Os valores são, respectivamente, 1,18, 2,03 e 2,7×10<sup>-23</sup> cm<sup>2</sup>, resultando num  $\sigma_t = 5,91 \times 10^{-23}$  cm<sup>2</sup> em 2500 eV (DRAINE; TAN, 2003).

Foi utilizada uma geometria esférica para a dispersão dos fótons, que viajam ao longo de um raio r a partir do AGN, atravessando um meio opaco (quando há) que é torus que circunda o AGN. Consideramos aqui uma densidade de coluna total de gás, independente da estrutura interna do torus. A radiação não absorvida irá interagir com os PAHs localizados a partir de uma distância de 26 pc, com intensidade de fluxo de fótons,  $F_X(E)$ , seguindo a equação:

$$F_{X,i} = \frac{L_X}{4\pi (26pc+r)^2 h\nu} e^{-\tau_i}, i = 1 - 5,$$
(5.15)

	Seções	s de Choque (	$\mathrm{cm}^{-2}$ )
Moléculas	$\sigma_+$	$\sigma_{phd}$	$\sigma_{abs}$
Naftaleno	$4,91 \times 10^{-23}$	$3,10 \times 10^{-20}$	$3,\!10{ imes}10^{-20}$
Antraceno	$8,61 \times 10^{-23}$	$4,30 \times 10^{-20}$	$4,30 \times 10^{-20}$
Metil-antraceno	$4,\!61\! imes\!10^{-23}$	$4,61 \times 10^{-20}$	$4,\!61\! imes\!10^{-20}$
Pireno	$9,84 \times 10^{-23}$	$4,91 \times 10^{-20}$	$4,91 \times 10^{-20}$

Tabela 5.3 - Seções de choque de fotoionização,  $\sigma_+$ , fotodissociação  $\sigma_{phd}$ , e fotoabsorção,  $\sigma_{abs}$ , devido à fótons de 2500 eV.

onde i é referente a cada densidade de coluna de gás utilizada. Essas intensidades de fluxo, por sua vez, foram utilizadas para determinar as cinco taxas de fotoionização e fotodissociação correspondentes,  $k_{+,i}$  e  $k_{+,phd}$  (i=1-5), para naftaleno, antraceno, metrilantraceno e pireno. Para isso, também utilizamos as seções de choque de ionização e fotodissociação determinadas experimentalmente. Elas estão indicadas na Tabela 5.3.

As taxas de fotoionização e fotodissociação são calculadas com as equações:

$$k_{+,i} = F_{X,i} \times \sigma_+ \tag{5.16}$$

е

$$k_{ph,i} = F_{X,i} \times \sigma_{phd}. \tag{5.17}$$

As taxas de fotoionização e fotodissociação correspondentes à uma distância de 26 pc do AGN são mostrados nas tabelas 5.4 e 5.5, para todas as moléculas.

Como pode ser notado, as taxas de fotodissociação são cerca de 100 vezes maiores que as taxas de ionização, o que significa uma tendência maior para a fragmentação molecular

Tabela 5.4 - Taxas de fotoionização molecular devido à fótons de 2500 eV, com  $L_X = 1.6 \times 10^{40}$  erg s<sup>-1</sup> à uma distância de 26 pc.

			k	$+ (s^{-1})$	
i	$N_{H} (cm^{-2})$	Naftaleno	Antraceno	Metil-antraceno	Pireno
1	0	$2,4 \times 10^{-15}$	$4,3 \times 10^{-15}$	$2,3 \times 10^{-15}$	$4,9 \times 10^{-15}$
2	$1 \times 10^{22}$	$1,\!3 \times 10^{-15}$	$2,\!4 \times 10^{-15}$	$1,3 \times 10^{-15}$	$2,7 \times 10^{-15}$
3	$5 \times 10^{22}$	$1,3 \times 10^{-16}$	$2,2 \times 10^{-16}$	$1,2 \times 10^{-16}$	$2,5 \times 10^{-16}$
4	$1 \times 10^{23}$	$6,\!6\! imes\!10^{-18}$	$1,2 \times 10^{-17}$	$6,2 \times 10^{-18}$	$1,\!3 \times 10^{-17}$
5	$5 \times 10^{23}$	$3,\!6\!\times\!10^{-28}$	$6,3 \times 10^{-28}$	$3,\!4 \times 10^{-28}$	$7,2 \times 10^{-28}$

			kp	$_{bhd}$ (s <sup>-1</sup> )	
i	$N_H (cm^{-2})$	Naftaleno	Antraceno	Metil-antraceno	Pireno
1	0	$1,5 \times 10^{-12}$	$2,1 \times 10^{-12}$	$2,3 \times 10^{-12}$	$2,4 \times 10^{-12}$
2	$1 \times 10^{22}$	$8,4 \times 10^{-13}$	$1,2 \times 10^{-12}$	$1,\!3 \times 10^{-12}$	$1,\!3 \times 10^{-12}$
3	$5 \times 10^{22}$	$7,9 \times 10^{-14}$	$1,1 \times 10^{-13}$	$1,2 \times 10^{-13}$	$1,3 \times 10^{-13}$
4	$1 \times 10^{23}$	$4,1 \times 10^{-15}$	$5,8{ imes}10^{-15}$	$6,2 \times 10^{-15}$	$6,\!6{ imes}10^{-15}$
5	$5 \times 10^{23}$	$2,3 \times 10^{-25}$	$3,2 \times 10^{-25}$	$3,4 \times 10^{-25}$	$3,\!6\! imes\!10^{-25}$

Tabela 5.5 - Taxas de fotodissociação molecular devido à fótons de 2500 eV, com  $L_X = 1.6 \times 10^{40}$  erg s<sup>-1</sup> à uma distância de 26 pc.

do que para a ionização simples, ainda que ela não seja nula. A diferença entre as taxas de fotoionização é muito pequena de molécula para molécula mantendo-se majoritariamente na mesma ordem de grandeza. O mesmo ocorre para as taxas de fotodissociação. Portanto, a função radial dessas taxas são muito semelhantes de molécula para molécula. Como exemplo, mostramos o caso do naftaleno nas Figuras 5.30 e 5.31.

Além disso, nota-se também que essas taxas de fotoionização não guardam relação direta com o número de carbonos,  $N_C$ , da molécula, ao contrário do que acontece com as taxas de fotodissociação. Enquanto a razão pireno/naftaleno em termos de  $N_C$  é 1,6, o mesmo valor da razão de fotodissociação, a razão da fotoionização é 2, o que indica que o pireno tem uma tendência maior de ionização do que o naftaleno. Retomaremos essa discussão mais adiante, para o caso de produção de íons duplamente carregados (dicátions).

Por outro lado, a partir das seções de choque de dupla ionização  $\sigma_{++}$  determinadas experimentalmente, também podemos calcular a taxa de produção de PAHs duplamente ionizados, através da equação:

$$k_{++,i} = F_{X,i}\sigma_{++} \tag{5.18}$$

As taxas de produção de duplas ionizações (dicátions) à uma distância de 26 pc do AGN são mostradas na Tabela 5.6. A Figura 5.32 mostra as taxas de produção de dicátions de todas as moléculas, à uma distância de 500 pc do AGN, para o caso de ausência de torus ( $N_H = 0$ ). Primeiramente, é possível notar que as taxas de produção de dicátions são maiores que a ionização simples. É possível notar também que essas taxas não crescem linearmente com o número de carbonos ( $N_C$ ) em cada molécula: a razão antraceno/naftaleno em termos de  $N_C$  é de 1,4 e pireno/naftaleno é de 1,6, enquanto que a razão antraceno/naftaleno e pireno/naftaleno em termos de produção de dicátions é de 1,2 e 6,4, respectivamente. Ou seja, no primeiro caso, menor, e no segundo, maior do que a razão de carbonos entre as moléculas.

Essas diferenças são efeito dos diferentes padrões de fragmentação de cada molécula.



Figura 5.30 - Taxas de fotoionização do naftaleno devido a fótons de 2500 eV, em função da distância ao AGN, com luminosidade  $L_X=1,6\times10^{40}$  erg s<sup>-1</sup>, começando em 26 pc. Cada curva é referente à uma densidade de coluna de gás do torus.



Figura 5.31 - Taxas de foto<br/>dissociação do naftaleno devido a fótons de 2500 eV, em função da distância a<br/>o AGN, com luminosidade  ${\rm L}_X=1,6\times10^{40}~{\rm erg~s^{-1}}$ , começando em 26 pc. Cada curva é referente à uma densidade de coluna de gás do torus.

Enquanto naftaleno, antraceno e metil-antraceno são compostos por anéis benzênicos linearmente (pericondensados), o pireno é composto por quatro anéis de forma compacta (catacondensado). Esses resultados surgerem que moléculas com essa formatação são mais estáveis em estado de carga de simples e, ainda mais, de dupla ionização. A formatação mais compacta dos anéis benzênicos provavelmente privilegia o compartilhamento de elétrons em toda a estrutura da molécula, o que a torna capaz de resistir mais à fragmentação. Novos experimentos são necessários com outros PAHs cata e peri-condensados, para testar essa hipótese e verificar se a fotoestabilidade cresce para PAHs com maior número de carbonos e de acordo com sua geometria. Disso pode resultar que a vasta maioria senão a totalidade de PAHs detectados em ambientes circun-nucleares de AGN sejam na verdade duplamente e não simplesmente ionizados, o que altera o grau de ionização do meio.

### 5.4.5 Estabilidade

A sobrevivência de PAHs também depende da sua taxa de formação/reconstrução,  $F_{PAH}$ , nesses ambientes. Podemos relacionar as taxas de formação e dissociação dos PAHs através da seguinte equação:

$$\frac{d}{dt}n_{PAH} = F_{PAH} - k_{ph}n_{PAH}, \qquad (5.19)$$

que expressa a variação da densidade volumétrica de PAHs no tempo,  $dn_{PAH}/dt$ . Resolvendo esta equação para  $n_{PAH}$ , podemos escrever a densidade como função do tempo, t:

$$n_{PAH} = F_{PAH} [1 - exp(-k_{ph}t)]/k_{ph}.$$
(5.20)

Utilizando as condições propostas por Omont (1986) para uma nuvem densa,  $n(H) = 2 \times 10^5$  cm<sup>-3</sup> e  $n(C) = 3 \times 10^{-4} n(H)$ , a densidade de PAHs dada pela abundância relativa à n(C),  $x_{PAH/C} = 1,2 \times 10^{-7}$ , sendo, portanto,  $n_{PAH} = 7,6 \times 10^{-6}$  cm<sup>-3</sup>. Assim, podemos estimar, a partir dos dados experimentais, a taxa de formação de PAHs na nuvem.

Para uma taxa de formação constante, a escala de tempo na qual a taxa de formação e dissociação se equilibram em  $n_{PAH}$  é de  $1/k_{ph}$ , o "tempo de fotodestruição",  $t_d$  (DULEY; WILLIAMS, 1984). No caso do pireno, essa escala de tempo será de ~  $1.3 \times 10^4$ ,  $2.4 \times 10^4$ ,

Tabela 5.6 - Taxas de produção de dicátions devido à fótons de 2500 eV, com  $L_X = 1.6 \times 10^{40}$  erg s<sup>-1</sup> à uma distância de 500 pc.

				k <sub>++</sub>	
Ι	$N_H (cm^{-2})$	Naftaleno	Antraceno	Metil-antraceno	Pireno
1	0	$1,4 \times 10^{-14}$	$1,7 \times 10^{-14}$	$2,7 \times 10^{-14}$	$8,7 \times 10^{-14}$
2	$1 \times 10^{22}$	$7,\!6\! imes\!10^{-15}$	$9,4 \times 10^{-15}$	$1,5 \times 10^{-14}$	$4,8 \times 10^{-14}$
3	$5 \times 10^{22}$	$7,1 \times 10^{-16}$	$8,9 \times 10^{-16}$	$1,\!4 \times 10^{-15}$	$4,\!6\! imes\!10^{-15}$
4	$1 \times 10^{23}$	$3,7 \times 10^{-17}$	$4,6 \times 10^{-17}$	$7,4 \times 10^{-17}$	$2,4 \times 10^{-16}$
5	$5 \times 10^{23}$	$2,\!0\! imes\!10^{-27}$	$2,5 \times 10^{-27}$	$4,1 \times 10^{-27}$	$1,\!3 \times 10^{-26}$

Tabela 5.7 - Taxas de produção de dicátions devido à fótons de 2500 eV, com  $L_X = 1.6 \times 10^{40}$  erg s<sup>-1</sup> à uma distância de 26 pc.

				k++	
Ι	$N_{H} (cm^{-2})$	Naftaleno	Antraceno	Metil-antraceno	Pireno
1	0	$1,4 \times 10^{-14}$	$1,7 \times 10^{-14}$	$2,7 \times 10^{-14}$	$8,7 \times 10^{-14}$
2	$1 \times 10^{22}$	$7,\!6\! imes\!10^{-15}$	$9,\!4 \times 10^{-15}$	$1,5 \times 10^{-14}$	$4,8 \times 10^{-14}$
3	$5 \times 10^{22}$	$7,1 \times 10^{-16}$	$8,9 \times 10^{-16}$	$1,4 \times 10^{-15}$	$4,6 \times 10^{-15}$
4	$1 \times 10^{23}$	$3,7{\times}10^{-17}$	$4,\!6\! imes\!10^{-17}$	$7,\!4{ imes}10^{-17}$	$2,\!4 \times 10^{-16}$
5	$5 \times 10^{23}$	$2,0 \times 10^{-27}$	$2,5 \times 10^{-27}$	$4,1 \times 10^{-27}$	$1,3 \times 10^{-26}$



Figura 5.32 - Taxas de produção de dicátions devida a fótons de 2500 eV à 26 pc de distância do AGN, com luminosidade  $L_X=1.6\times10^{40}$  erg s<sup>-1</sup>, sem atenuação. N<sub>c</sub>: número de carbonos na molécula.

 $2,5 \times 10^5$ ,  $4,8 \times 10^6$  e  $8,8 \times 10^{16}$  anos respectivamente para as condições de 1 a 5. Para uma nuvem estável por cerca de  $10^6$  anos, os dois últimos casos apresentam blindagem suficiente para impedir a destruição de PAHs. Apenas densidades de coluna menores que  $1 \times 10^{23}$  cm<sup>-2</sup> permitem ionização e produção de fragmentos a partir dos PAHs de forma mais eficiente.

Como se trata simplesmente do inverso da taxa de fotodissociação,  $t_d$  é também inversamente proporcional ao número de carbonos na molécula. Assim, a razão entre as escalas de tempo entre naftaleno e pireno é 1,6, sendo  $t_d$  menor para o pireno por ter uma taxa de fotodissociação maior. Isso acontece, fundamentalmente, porque o rendimento da dissociação molecular, medida experimentalmente, se aproxima de 100% dos processos que ocorrem devido à fotoabsorção e também devido a seção de choque de fotoabsorção ser proporcional ao número de carbonos na molécula. Isso sugere que quanto maior for o PAH, maior será a tendência para fragmentação.

Ainda utilizando as condições propostas por Omont (1986) para uma nuvem densa e  $n_{PAH}=7,6\times10^{-6}$  cm<sup>-3</sup>, podemos calcular qual deveria ser a taxa de formação mínima para a qual a taxa fotodissociação entre em equilíbrio em t<sub>d</sub>. Para isso, escrevemos a equação 5.20 na forma:

$$F_{PAH} = n_{PAH}k_{ph}/[1 - exp(-k_{ph}t_d)] = n_{PAH}k_{ph}/[1 - exp(-1)]$$
(5.21)

Mais uma vez para o caso do pireno, as taxas de formação mínima seriam de  $2.8 \times 10^{-17}$ ,

$$1,5 \times 10^{-17}, 1,4 \times 10^{-18}, 7,5 \times 10^{-20} \text{ e} 4,1 \times 10^{-30} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$
, nos casos de atenuação de 1 a 5.

Seok et al. (2014) apresentam um estudo de taxas de formação e destruição de PAHs em galáxias. As taxas de formação de PAHs encontradas por eles está num intervalo de  $10^{-2}$  a  $10^{6} M_{\odot}$  ano<sup>-1</sup> (SEOK et al., 2014). A partir das taxas de formação por nós encontradas, em termos de cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>, estimamos a taxa de formação de PAHs no torus, capaz de manter as abundâncias estimadas. Para isso, supomos um torus com raio externo, r<sub>ext</sub> de 26 pc e raio interno, r<sub>int</sub> de 5 pc, e encontramos o volume do torus, V<sub>torus</sub>, usando a equação:

$$V_{torus} = \frac{1}{4}\pi^2 (r_{int} + r_{ext})(r_{ext} - r_{int})^2$$
(5.22)

Supondo que a totalidade de PAHs seja composta de pireno, de peso molecular 202 g/mol e sabendo que 1 mol = $6,02 \times 10^{23}$ , as taxas de formação por volume, Form<sub>v</sub>, foram convertidas para  $M_{\odot}$ , Form<sub> $M_{\odot}$ </sub>, usando a equação:

$$Form_{M_{\odot},i} = \frac{Form_{v,i} \times V_{agn} \times 202 gramas}{mol \times M_{\odot}} \quad \left(\frac{M_{\odot}}{ano}\right), \tag{5.23}$$

Usando, também, a unidade temporal em termos de anos.

Os valores encontrados foram:  $1,4\times10^{-4}$ ,  $7,9\times10^{-5}$ ,  $7,4\times10^{-6}$ ,  $4,0\times10^{-7}$  e  $2,2\times10^{-17}$  M<sub> $\odot$ </sub> ano<sup>-1</sup>, desde o caso sem atenuação até a máxima atenuação. São taxas muito menores do que as calculadas por Seok et al. (2014). O principal mecanismo de formação de PAHs apresentado por Seok et al. (2014) para explicar a abundância observada é através do choque e fragmentação de grãos carbonados. Se esse processo for associado ao envoltório de AGNs, regiões de choque poderiam servir como fontes de PAHs, contrabalanceando a fotodissociação causada pelos fótons e a necessidade de uma atenuação significativa da radiação.

# 6 Observações de íons moleculares em protoestrelas

Como já abordado no capítulo 2, fótons UV e raios X, associados ao vento e a choques em regiões de formação estelar, podem afetar a rede química de formação e destruição de moléculas em taxas ainda pouco compreendidas (PETY et al., 2005). Em regiões muito obscurecidas, como os objetos estelares jovens de Classe 0, fótons dessa faixa de energia podem ser responsáveis pela produção de íons no interior do envoltório, alterando seu grau de ionização e afetando o próprio processo de colapso, devido ao acoplamento desses íons com o campo magnético. Para compreender melhor esses processos, realizamos a busca de íons moleculares, através da emissão molecular de linhas no milimétrico e submilimétrico, na direção de objetos jovens, sob orientação do Dr. Bertrand Lefloch, no *Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble* (IPAG), França, durante 3 meses pelo Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE) da CAPES. Foram utilizados dados dos telescópios Herschel e IRAM - 30 m. Neste capítulo descrevemos a metodologia observacional e o processo de redução de dados, enquanto no próximo, apresentamos os resultados.

### 6.1 Metodologia Observacional

### 6.1.1 Observações com IRAM-30m

As observações no milimétrico foram adquiridas com o rádio-telescópio IRAM de 30m de diâmetro no Pico Veleta (Espanha). As posições observadas foram (Ascensão Reta, Declinação)  $\alpha_{J2000}$ : 20<sup>h</sup>39<sup>m</sup>06<sup>s</sup>3,  $\delta_{J2000}$  = 68<sup>h</sup>02<sup>m</sup>15<sup>s</sup>8 (B2);  $\alpha_{J2000}$ : 3<sup>h</sup>29<sup>m</sup>10<sup>s</sup>42,  $\delta_{J2000}$  =  $31^{h}13^{m}32^{s}2$  (IRAS4a);  $\alpha_{J2000}$ :  $05^{h}36^{m}25^{s}49$ ,  $\delta_{J2000}$ =  $-06^{h}47^{m}16^{s}6$  (HH2H); e  $\alpha_{J2000}$ :  $05^{h}36^{m}26^{s}43, \delta_{J2000} = -06^{h}47^{m}14^{s}7$  (HH2E). O levantamento foi obtido em agosto e dezembro de 2013 e em novembro de 2014, como parte do Programa ASAI (Lefloch et al., 2015, em prep.). Ele abrange a faixa espectral a 3 mm (80-116 GHz), 2 mm (130-170 GHz) e 1,3 mm (220-276 GHz). As observações foram realizadas no modo wobbler-switching, que consiste em mudar a posição do foco secundário periodicamente sobre e fora da fonte observada, subtraindo o ruído de fundo. Foram usados os radiômetros de banda larga EMIR, com 8 GHz de largura de banda, e temperatura de ruído entre 50 e 80 K, dos quais é possível obter duas bandas de observação (Upper Side Band, USB, e Low Side Band, LSB) em ambas as polarizações, vertical e horizontal, simultaneamente. Também foram usados espectrômetros FTS (Fourier Transform Spectrometer), com resolução de 200 kHz, para cada banda em cada polarização, correspondendo à resoluções em velocidade entre 0,22-0,75 km s<sup>-1</sup>. A Largura do Feixe à Meia Potência (HPBW) varia entre 9" a 276 GHz e 31" a 80 GHz.

### 6.1.2 Observações com Herschel/HIFI

Para o objeto IRAS4a, as observações com a antena IRAM-30m foram complementadas com espectros na faixa do submilímetrico adquiridos com o Instrumento Heteródino para o Infravermelho (HIFI, de Graauw et al. 2010), a bordo do Observatório Espacial Herschel, como parte do programa temático da ESA, CHESS (Ceccarelli et al. 2010).

Essas observações foram realizadas ao longo de 2010 na direção da posição nominal de IRAS4a, no modo de varredura dual beam switching, que consiste na utilização de um espelho interno durante a mudança de posição da antena, para refletir parte da luz do objeto nas posições sobre e fora da fonte. Isso se dá de tal forma que a fonte apareça em ambas as posições durante o movimento do telescópio. Os sinais de ambas as posições são somados e subtraídos para computar corretamente a contribuição da fonte. Este modo tem as vantagens de conseguir uma boa remoção da linha de base sem comprometer a calibração em intensidade, e também de aproveitar mais tempo de observação sobre a fonte. Este modo de observação cobre as bandas 1 e 2 (488-628 GHz e 642-794 GHz) e o receptor foi ajustado para cobrir duas bandas laterais (Double Sideband - DSB). As polarizações H e V (Horizontal e Vertical) também foram observadas simultaneamente. Como backend, foi utilizado o Espectrômetro de Banda Larga (Wide Band Spectrometer - WBS)com resolução espectral de 1,1 MHz, o que corresponde resoluções em velocidade entre  $0.5 \,\mathrm{e}\,0.7 \,\mathrm{km\,s^{-1}}$ , posteriormente degradado para aumentar a sensibilidade. Em um primeiro nível, os dados foram processados com o pacote da ESA: Herschel Interactive Processing Environment (HIPE, Ott 2010), versão 6. Em seguida, no nível 2, os arquivos FITS foram transformados para o formato GILDAS.

### 6.2 Redução de dados (IRAM/Herschel)

Os dados foram processados usando o software GILDAS (*Grenoble Image and Line Data Analysis System*), em particular o pacote CLASS - Continuum and Line Analysis Singledish Software - (Pety, 2005) e o software CASSIS (*Centre d'Analyse Scientifique de Spectres Instrumentaux et Synthétiques*).

Levando em conta todas as observações de cada objeto, foram examinados 1763 espectros. A emissão no contínuo foi subtraída da linha de base de cada espectro. Esse exame também leva em consideração a presença de eventuais ruídos de fundo e picos espúrios, provenientes do processo de aquisição dos dados, como ilustra a Figura 6.2. Os canais com tais ruídos são subtraídos dos espectros. Os espectros de ambas as polarizações são somadas para obtenção de uma melhor relação sinal-ruído. Como cada trecho espectral pode ter tempos de exposição e rms diferentes, a composição dos espectros na banda completa do radiômetro resulta em um mosaico, como ilustrado na figura 6.2.



Figura 6.1 - Polarização H e V do espectro de HH2H em 173 GHz, em termos de Temperatura de Antena (T<sub>a</sub>), com 3,8 min. de exposição. As variações na linha de base se devem, além da emissão no contínuo, também a ruídos e picos espúrios no processo de aquisição de dados.



Figura 6.2 - Composição de espectros de HH2H na banda de 173 GHz. A diferença de rms em cada trecho se deve à composição de trechos com diferente rms.

Após este processo de tratamento, foram usadas as frequências de repouso dos catálogos CDMS (*Cologne Database for Molecular Spectroscopy*), do Instituto de Física da Universidade zu Köln, e JPL (*Jet Propulsion Laboratory*), do Instituto de Tecnologia da Califórnia, para identificação de transições moleculares (PICKETT et al., 1998; MÜLLER et al., 2001), em especial íons, nos espectros resultantes. Para cada transição identificada, foram ajustadas gaussianas e calculados seus parâmetros: posição em velocidade V, em km s<sup>-1</sup>, largura,  $\Delta$ V, intensidade de brilho, em termos de temperatura do feixe principal (*Main Beam Temperature*, T<sub>mb</sub> em K), e a intensidade integrada ( $\int$ T<sub>mb</sub> dV, em K. km s<sup>-1</sup>). Obtemos a intensidade de brilho em termos da temperatura do feixe principal da antena, pela equação:

$$T_{mb} = \frac{F_{eff}}{\eta_{\rm mb}} T_A,\tag{6.1}$$

onde  $T_A$  é a temperatura de antena, dada nos espectros,  $\eta_{mb}$  é a eficiência do feixe principal da antena, em termos de potência recebida, e  $F_{eff}$  é a eficiência da potência recebida, medida em função da elevação da antena e a massa de ar atmosférica. Esses parâmetros são monitorados pelas equipes do IRAM e do telescópio espacial Herschel, e disponibilizados publicamente (http://www.iram.fr, http://www.cosmos.esa.int/web/herschel).

Para algumas transições, foi possível desconvoluir a emissão com o ajuste de duas gaussianas na mesma posição, aproximadamente, como mostra a Figura 6.3, para o caso de  $HCO^+(1-0)$  em IRAS4a. A emissão da componente mais estreita ( $\Delta V = 0.9 \text{ km s}^{-1}$ ) denominamos o "*Core*" da emissão, enquanto que a componente mais larga ( $\Delta V = 4.5 \text{ km s}^{-1}$ ), cuja contribuição é aferida pela base da emissão espectral, denominamos "*Wing*" e está provavelmente associada à expansão do gás.



Figura 6.3 - Ajustes de gaussianas na linha  $HCO^+(1-0)$ .

Todos esses parâmetros, extraídos dos ajustes gaussianos, bem como a lista de transições moleculares identificadas, e suas propriedades (frequência  $\nu$  e energia do nível superior,  $E_{up}$ ), estão sumarizados nas tabelas da seção 6 (Anexos), para os objetos L1157-B2, HH2H e HH2E. O enfoque do trabalho se deu para o objeto IRAS4a, em especial, sua emissão de HCO<sup>+</sup>, o íon com emissão mais intensa. Portanto, será dada maior ênfase à esses aspectos na apresentação dos resultados e discussão.

## 7 Resultados observacionais e discussões

IRAS4a é um dos objetos mais representativos dos estágios iniciais do Sistema Solar, com uma grande variedade de íons moleculares, sendo então escolhida para um estudo específico de condições físicas pela emissão do seu íon mais abundante, HCO<sup>+</sup>.

Depois do processo de tratamento dos dados, o rms alcançado para esse objeto é tipicamente de  $T_{mb} = 6$  mK, entre -10 e 20 km s<sup>-1</sup>. Foram identificados 5 íons moleculares, além de 7 formas isotópicas. Ao todo, 17 linhas de HCO<sup>+</sup>e isótopos, com nível de detecção em  $2\sigma$  (H<sup>12</sup>CO<sup>+</sup>, H<sup>13</sup>CO<sup>+</sup>, HC<sup>17</sup>O<sup>+</sup>, HC<sup>18</sup>O<sup>+</sup>, DCO<sup>+</sup>, D<sup>13</sup>CO<sup>+</sup>), 8 linhas de  $NNH^+$  e isótopos, (N<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, <sup>15</sup>NNH<sup>+</sup>, N<sup>15</sup>NH<sup>+</sup>), 4 linhas de HOCO<sup>+</sup>, 6 linhas de SO<sup>+</sup> e 4 linhas de HCS<sup>+</sup>. Seus espectros (das moléculas principais e seus isotopômeros<sup>1</sup>) podem ser ser vistos nos painéis das Figuras das 7.1 e 7.2 e seus parâmetros estão sumarizados nas tabelas 7.1 e 7.2. Foram detectadas as mesmas espécies de íons moleculares no vento do objeto L1157-B1 (PODIO et al., 2014). Nenhuma nova espécie foi detectada em qualquer fonte.

A posição dos picos das espécies diferem em até 1 km s<sup>-1</sup>. O espectro de HCO<sup>+</sup>(1-0) foi tomado com o método de *switching-position*, de mudança da antena nas posições *ON-OFF*, sobre e fora da fonte, enquanto que todas as outras transições foram obtidas usando o método *wobbler-position*, o que poderia causar uma perda de parte do componente principal em 6,6 km s<sup>-1</sup>. Estes espectros estão mostrando picos com velocidades em torno de 7,1 km s<sup>-1</sup>. Devido a isso, existe uma diferença na velocidade de posição do pico  $HCO^+(1-0) \in H^{13}CO^+(1-0) de 0,7 \text{ km s}^{-1}$ .

 $<sup>^1</sup>$ isômeros em termos de átomos isotópicos, ou seja, tem o mesmo número de cada isótopo, mas diferem nas suas posições



Figura 7.1 - Espectros de HCO<sup>+</sup>e isotopômeros e  $N_2H^+$ . As propriedades observacionais estão indicadas nas tabelas 7.1 e 7.2



Figura 7.2 - Espectros de íons moleculares observados na direção da protoestrela IRAS4a. Suas propriedades observacionais estão indicadas na tabela 7.2

	rms	(K)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06	0.01	0.01	0.2	0.1	0.01	0.01	0.06	0.06	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
AS4a	$\mathrm{T}_{mb}$	(K)	6.18	1.0	11.3	2.87	1.7	0.6	0.9	0.5	0.4	0.2	1.1	2.0	0.11	0.13	0.1	0.2	0.3	4.1	3.2	0.1	0.1
udos em II	$\Delta V$	$(\mathrm{kms^{-1}})$	0.9	4.5	0.9	4.5	1.7	5.1	2.0	6.8	3.0	3.3	1.6	1.0	1.2	1.4	1.7	1.0	0.9	1.3	1.3	1.1	1.2
s, observe	>	$({\rm kms^{-1}})$	6.6	6.6	6.4	5.8	6.9	7.1	6.9	6.8	7.0	6.8	7.3	6.8	6.9	7.0	7.3	6.9	6.8	7.2	7.2	7.3	7.3
$O^+e$ isótopc	$\int \mathrm{T}_{mb}\mathrm{dV}$	$(K  \mathrm{km  s^{-1}})$	$6.2 \pm 0.1$	$4.9 \pm 0.1$	$11.37\pm0.03$	$13.70\pm0.01$	$3.1\pm0.1$	$3.17\pm0.04$	$1.8\pm0.1$	$2.7\pm0.1$	$1.4 \pm 0.1$	$0.8\pm0.1$	$1.92\pm0.01$	$2.16\pm0.01$	$0.13\pm0.02$	$0.19\pm 0.03$	$0.23\pm0.01$	$0.20\pm 0.01$	$0.26\pm 0.01$	$5.60\pm0.01$	$4.30\pm0.01$	$14.03 \pm 0.01$	$7.95\pm0.01$
le HC	$\eta_{ m mb}$		0.81	0.81	0.52	0.52	0.62	0.62	0.65	0.65	0.63	0.59	0.81	0.53	0.62	0.62	0.81	0.7	0.54	0.74	0.62	0.74	0.63
ições c	$F_{\rm eff}$		0.95	0.95	0.91	0.91	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.95	0.91	0.96	0.96	0.95	0.92	0.9	0.93	0.94	0.93	0.94
as trans	HPBW	(,,)	27.6		9.3		38.7		29.5		21.4	20.4	28.3	9.5	39.8	34.1	28.9	14.4	9.6	17.1	11.4	17.4	11.6
acionais da	Telescópio		IRAM		IRAM		HIFI		HIFI		HIFI	HIFI	IRAM	IRAM	HIFI	HIFI	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM
observ	$E_{ m up}$	(K)	4.3		25.7		89.9		154.1		282.4	333.8	4.2	25	87.4	116.6	4.1	12.3	24.5	10.4	20.7	10.2	20.4
priedades	У	(GHz)	89.1885		267.5576		535.0615		713.3412		980.6364	1069.6938	86.7542	260.2553	520.4598	607.1746	85.1622	170.3226	255.4793	144.0773	216.1135	141.4651	212.1944
la 7.1 - Prc	Transição	$J \to J-1$	1-0		$3^{-2}$		$6^{-5}$		8-7		11 - 10	12 - 11	1 - 0	$3^{-2}$	$6^{-5}$	2-6	1 - 0	$2{-1}$	$3^{-2}$	$2^{-1}$	$3^{-2}$	$2^{-1}$	$3^{-2}$
Tabe	Molécula		HCO+										$H^{13}CO^+$				$HC^{18}O^+$			DCO+		$D^{13}CO^+$	

IB.A	4.1	85 1622	1-0	$HC^{18}O^+$	
Η	116.6	607.1746	$^{2-6}$		
Η	87.4	520.4598	$6^{-5}$		
$IR^{\prime}$	25	260.2553	$3^{-2}$		
$IR^{\prime}$	4.2	86.7542	$1^{-0}$	$H^{13}CO^+$	
Η	333.8	1069.6938	12 - 11		
Η	282.4	980.6364	11 - 10		
Η	154.1	713.3412	8-7		
Η	89.9	535.0615	$6^{-5}$		
$IR^{A}$	25.7	267.5576	$3^{-2}$		

ição $\nu E_{up}$ Telescópio HPBW $F_{eff}$ ((Hz) (K) ( $\mu$ )	$E_{\rm up}$ Telescópio HPBW $F_{\rm eff}$ (K) ( $\mu$ )	Telescópio HPBW $F_{\text{eff}}$	HPBW $F_{\text{eff}}$	$F_{\rm eff}$		$\eta_{\rm mb}$	$\int_{(K \text{ km s}^{-1})} T_{mb} dV$	, 200 ( V (km/s)	$\Delta V$ (km/s)	$\mathbf{T}_{mb}^{mb}$	rms (K)
(GHz) (K)	(K)			(")			$(K  km  s^{-1})$	(km/s)	(km/s)	(K)	
$-3_{03}$ 85.5315 10.3	10.3	~	IRAM	28.8	0.95	0.81	$0.08\pm0.01$	7.5	1.6	0.05	0.00
$-4_{04}$ 106.9135 15.4	15.4	1	IRAM	23.0	0.94	0.79	$0.08\pm0.01$	7.4	1.5	0.05	0.004
$-6_{06}$ 149.6759 56.4	56.4	Ŧ	IRAM	16.4	0.94	0.62	$0.10\pm 0.01$	7.3	3.0	0.05	0.009
$-7_{07}$ 171.0560 67.7	67.7	2	IRAM	14.4	0.92	0.58	$0.09\pm0.01$	6.6	4.2	0.05	0.01
85.3478 6.1	6.1		IRAM	28.8	0.95	0.81	$0.15\pm0.01$	7.6	1.5	0.1	0.004
170.6916 20.5	20.5	5	IRAM	14.4	0.92	0.70	$0.16\pm 0.01$	7.1	1.5	0.1	0.004
1 213.3606 30.7	30.7	~	IRAM	11.5	0.94	0.62	$0.24\pm0.01$	7.0	1.7	0.1	0.004
256.0271 43.0	43.0	_	IRAM	9.6	0.89	0.54	$0.18\pm0.01$	6.9	1.6	0.1	0.004
93.1761 4.5	4.5		IRAM	26.4	0.95	0.80	$5.83\pm0.03$	7.1	2.2	2.5	0.01
558.9665 93.9	93.9	Ś	HIFI	37.0	0.96	0.62	$1.09\pm0.03$	7.5	1.7	0.6	0.03
652.0956 125.2	125.2	~1	HIFI	32.3	0.96	0.62	$0.85\pm0.01$	7.5	2.3	0.3	0.01
745.2099 161.0	161.0	_	HIFI	28.2	0.96	0.65	$0.4\pm0.1$	7.8	2.0	0.2	0.01
90.2638 4.3	4.3	_	IRAM	27.3	0.95	0.81	$0.02\pm0.004$	7.5	1.8	0.01	0.003
91.2056 4.4	4.4	<del></del>	IRAM	27.0	0.95	0.81	$0.01\pm0.004$	6.3	1.3	0.01	0.003
154.1701 $11.10$	11.10		IRAM	16.0	0.93	0.72	$2.09\pm0.01$	7.1	1.6	1.2	0.008
231.3218 22.2	22.2	~1	IRAM	10.6	0.92	0.59	$1.62\pm0.02$	7.1	1.3	1.2	0.02
3/2, l=e 115.8044 8.9	8.9	<u>_</u>	IRAM	21.2	0.94	0.78	$0.18\pm0.02$	7.4	1.2	0.1	0.012
5/2, l=e 162.1986 16.7	16.7	~	IRAM	15.2	0.92	0.71	$0.14\pm0.01$	7.5	1.2	0.1	0.007
5/2, $l=f$ 162.5741 16.70	16.70	_	IRAM	15.1	0.92	0.71	$0.15\pm0.01$	7.4	1.1	0.1	0.007
7/2, l=e 208.5900 26.7	26.7	~	IRAM	11.8	0.94	0.63	$0.07\pm0.01$	7.4	0.9	0.07	0.009
7/2, l=f 208.9654 26.8	26.8	x	IRAM	11.8	0.95	0.64	$0.050 \pm 0.003$	7.7	0.9	0.05	0.006
-9/2, $l=e$ 254.9779 38.9	38.9	~	IRAM	9.6	0.91	0.55	$0.04\pm0.01$	7.5	1.0	0.03	0.007

Tabela 7.2 - Propriedades observacionais das transições de  $NNH^+$  e isotopômeros, HOCO<sup>+</sup>, SO<sup>+</sup> e HCS<sup>+</sup>, observados em IRAS4a.

### $7.1 \quad HCO^+$

Foi possível identificar sete transições de HCO<sup>+</sup>, entre J = 1-0 até J = 12-11 (Fig. 7). Para J = 1-0, e outras transições de baixa excitação, a emissão cobre um grande intervalo de velocidades, de -10 a +20 km s<sup>-1</sup>. Nas linhas de alta excitação, detectadas com *Herschel*, a emissão é detectada num intervalo mais estreito, de  $\approx 6 \text{ km s}^{-1}$ , centrado em  $V_{lsr} = 6.8 \text{ km s}^{-1}$ , do núcleo protostelar.

Todas as transições de menor excitação (até J = 8-7) puderam ser ajustadas por duas componentes gaussianas: uma brilhante, com largura de linha estreita  $\Delta V \approx 1$  - 3 km s<sup>-1</sup> e uma segunda componente de menor intensidade, e largura de linha  $\Delta V \approx 4$  - 7 km s<sup>-1</sup>, possivelmente associada, como já foi dito, ao vento protoestelar.

Levando em consideração apenas a componente do *core* da emissão, as transições de menor energia de excitação do HCO<sup>+</sup>e isótopos apresentam largura de linha estreita, de  $\sim 1 \text{ km s}^{-1}$ . Curiosamente, a largura de linha dessa componente em HCO<sup>+</sup>aumenta em função do nível superior da transição, J<sub>up</sub>, como pode ser visto na Fig. 7.3. Isto sugere que a emissão é proveniente de uma região altamente excitada.



Figura 7.3 - Largura de linha vs.  $J_{up}$  para HCO<sup>+</sup>.

### 7.2 Condições físicas

Os parâmetros físicos, as condições de excitação (densidade de coluna do gás, temperatura de excitação e densidade de coluna de HCO<sup>+</sup>) são obtidos, inicialmente, a partir de uma análise de Equilíbrio Termodinâmico Local. Para isso, calculamos a opacidade das transições de HCO<sup>+</sup>.

### 7.2.1 Opacidade da linha

Para o cálculo da opacidade, levamos em consideração que a emissão de  $H^{13}CO^+$ é opticamente fina e que a razão  $N(HCO^+)/N(H^{13}CO^+) = 75$  (Wilson & Rood, 1994). Então, por exemplo:

$$\frac{[\text{HCO}^+]}{[\text{H}^{13}\text{CO}^+]} = 75 = \frac{\tau^{\text{HCO}^+(1-0)}}{\tau^{\text{H}^{13}\text{CO}^+(1-0)}},$$
(7.1)

onde  $\tau$  é a opacidade da transição.

Considerando-se a mesma temperatura de excitação, a razão da intensidade entre os mesmos níveis de transição das duas moléculas será dada por

$$\frac{T_{mb}^{12}}{T_{mb}^{13}} = \frac{T_{ex}}{T_{ex}} \times \frac{1 - e^{-\tau^{12}}}{1 - e^{-\tau^{13}}}.$$
(7.2)

Supondo, então, que a emissão de  $H^{13}CO^+$ é opticamente fina, segue que:

$$\frac{T_{mb}^{12}}{T_{mb}^{13}} = \frac{1 - e^{-\tau^{12}}}{\tau^{13}}.$$
(7.3)

A partir da equação (7.1), a equação (3) pode ser escrita como se segue:

$$\frac{T_{mb}^{12}}{T_{mb}^{13}} = 75 \times \frac{1 - e^{-\tau^{12}}}{\tau^{12}} \tag{7.4}$$

Usando os valores da Tabela 7.1, encontramos que  $\tau_{1-0}^{12} \approx 13,3$  e  $\tau_{1-0}^{13} \approx 0,2$ . Usando o mesmo procedimento para HCO<sup>+</sup>(3-2), encontramos:  $\tau_{3-2}^{12} \approx 5,6$  e  $\tau_{3-2}^{13} \approx 0,08$ . Para a transição 6-5, temos  $\tau_{6-5}^{12} \approx 46,4$  e  $\tau_{6-5}^{13} \approx 0,6$ . A opacidade de HCO<sup>+</sup>(1-0) como função da velocidade, calculado usando H<sup>13</sup>CO<sup>+</sup>, é mostrado na Fig. 7.4. O pico da opacidade na posição de  $\approx 8$  km s<sup>-1</sup>é possivelmente causada pela perda de informação na emissão de H<sup>13</sup>CO<sup>+</sup>em 6,6 km s<sup>-1</sup>, devido ao método de observação. Novos dados são necessários, especificamente nessas transições, para uma melhor abordagem das condições físicas do meio.



Figura 7.4 - Opacidade em função da velocidade para  $HCO^+(1-0)$ 

### 7.2.2 Diagrama Rotacional

A densidade da coluna de H<sup>13</sup>CO<sup>+</sup>no nível superior  $E_u$  de uma dada transição, e a temperatura rotacional ( $T_{rot}$ ) estão relacionados pela equação:

$$\ln \frac{N_u}{g_u} = \left[\ln N(\mathrm{H}^{13}\mathrm{CO}^+) - \ln Q(T_{rot})\right] - \frac{1}{T_{rot}} \left(\frac{E_u}{K}\right),$$
(7.5)

onde  $g_u$ ,  $N_u$  e  $Q(T_{rot})$  são a degenerescência do nível superior, a densidade de coluna de H<sup>13</sup>CO<sup>+</sup>do nível e a função de partição, respectivamente.  $N(H^{13}CO^+)$  é a densidade de coluna total da molécula. Usando essa relação, construímos o diagrama rotacional de H<sup>13</sup>CO<sup>+</sup>, assim como para HCO<sup>+</sup>e N<sub>2</sub>H<sup>+</sup>. Eles são mostrados na Fig. 7.5.

O diagrama rotacional é construído supondo-se equilíbrio termodinâmico local (ETL), o que raramente é o caso em ambientes interestelares. No entanto, o diagrama representa uma primeira aproximação das condições da molécula na nuvem.

### 7.2.3 Modelo de Grande Gradiente de Velocidade

Um modelo de Grande Gradiente de Velocidade - *Large Gradient Velocity*, LVG (CER-NICHARO, 2012) consiste em assumir que a velocidade da nuvem é maior que a largura térmica da linha e, dessa forma, os fótons emitidos pela molécula numa posição interagem apenas com moléculas na vizinhança. O modelo simula a excitação dos níveis rotacionais de uma dada molécula, em termos de temperatura de brilho, pela sua colisão com gás hidrogênio e hélio na nuvem e a temperatura da nuvem, e é baseado na ideia de probabilidade de escape dos fótons. Se a densidade molecular é maior do que uma determinada



Figura 7.5 - Diagrama rotacional das emissões de (a)  $H^{13}CO^+$ , (b)  $HCO^+e$  (c)  $N_2H^+$ , com as respectivas temperaturas de excitação e densidade de coluna do gás.

densidade crítica, o meio se torna oticamente espesso, por ser mais provável que o fóton emitido pela transição seja novamente absorvido. Nos casos em que a densidade é menor do que a crítica ou a temperatura é alta, os fótons tendem a escapar da nuvem, pela ausência de moléculas em número suficiente para absorver o fóton daquele nível de energia, aumentando a temperatura de brilho. Usamos os valores de densidade de coluna encontrados com os diagramas rotacionais como primeira aproximação à modelagem LVG.

A intensidade da temperatura de brilho do feixe principal,  $T_{mb}$ , terá contribuições diferentes em função do ângulo sólido coberto pela fonte, caracterizado pelo seu fator de preenchimento no feixe (*filling factor*), que é dado pela equação

$$ff_{fonte} = \frac{\Omega_{fonte}}{\Omega_{fonte} + HPBW},\tag{7.6}$$

onde  $\Omega_{fonte}$  e HPBW são os ângulos sólidos cobertos pela fonte e pelo feixe, respectiva-

mente. A temperatura do feixe principal,  $T_{mb}$ , para cada transição, será dada por

$$T_{mb} = T_B \times ff, \tag{7.7}$$

onde  $T_B$  é temperatura de brilho da fonte. Ou seja, a medida de  $T_{mb}$  resulta da diluição de  $T_B$  no feixe principal do rádio-telescópio. Foi possível reproduzir as intensidades  $T_{mb}$  através de um modelo LVG considerando duas fontes de emissão a diferentes temperaturas de brilho, uma de tamanho angular de 3 segundos de arco e outra de 25 segundos de arco. Como o fator de preenchimento do feixe é diferente para cada uma, a equação 7.7 resulta na forma:

$$T_{mb} = T_B(3'') \times ff_{3''} + T_B(25'') \times ff_{25''}, \tag{7.8}$$

O ajuste é mostrado na Fig. 7.6. É possível notar a concordância entre o observado e o resultado do modelo, dentro de uma faixa de 20% de erro, especialmente para os níveis rotacionais mais altos, cujas intensidades são bem reproduzidas pela fonte de menor tamanho.

Na Tabela 7.3, são apresentadas algumas propriedades observacionais da emissão de HCO<sup>+</sup>e H<sup>13</sup>CO<sup>+</sup>, junto com fatores de preenchimento de uma fonte de 3 e outra de 25 segundos de arco e as temperaturas de brilho correspondentes da fonte, calculadas através de um modelo LVG.

Através desse método, encontramos as condições físicas de densidade de coluna de  $H^{13}CO^+e HCO^+$ ,  $N(H^{13}CO^+) e N(HCO^+)$ , densidade numérica de  $H_2$ ,  $n(H_2)$  e tempe-

Tabela 7.3 - Propriedades observacionais para transições de  $HCO^+e H^{13}CO^+$ , considerando uma fonte de 20" de tamanho.

Transição	Telescópio	$\Delta V$	HPBW	$T_{mb}$	$ff_{\theta_{3''}}$	$T_B(3")$	$ff_{\theta_{25}}$	$T_B(25")$
		(km/s)	(segundos	(K)		(K)	20	(K)
		,	de arco)	. ,				
$HCO^+$								
1 - 0	IRAM	0.9	26.91	$6.2~(\pm 0.60)$	0.0117	5.7	0.451	11.6
3 - 2	IRAM	0.9	8.97	$11.4 (\pm 1.1)$	0.0943	46	0.878	8.1
$4 - 3^{*}$	CSO	1.0	20	$3.7(\pm 0.4)$	0.0206	67	0.593	4.7
6 - 5	Herschel	1.7	39.64	$1.3 (\pm 0.195)$	0.006	85	0.294	0.2
8-7	Herschel	2	29.73	$1.6~(\pm 0.24)$	0.01	78	0.418	0.0014
11 - 10	Herschel	3	21.63	$2(\pm 0.3)$	0.0193	44	1	$1 \times 10^{-11}$
12 - 11	Herschel	3.3	19.83	$1.4(\pm 0.21)$	0.0211	33	1	$1 \times 10^{-11}$
$H^{13}CO^+$								
1 - 0	IRAM	1.6	27.66	$1.9(\pm 0.28)$	0.011	0.15	0.437	1.7
3 - 2	IRAM	1	9.22	$1.1 \ (\pm \ 0.17)$	0.091	1.4	0.874	0.92
7 - 6	Herschel	1.4	34.93	$0.06~(\pm~0.01)$	0.007	3.6	0.35	$1 \times 10^{-11}$
*(BLAKE et	t al., 1995)							



Figura 7.6 - Diagrama rotacional com o resultado da modelagem LVG para as transições observadas de HCO<sup>+</sup>e H<sup>13</sup>CO<sup>+</sup>. No quadro inferior, as estrelas representam os dados observacionais em termos de fluxo. A linha pontilhada representa os ajustes referentes ao H<sup>13</sup>CO<sup>+</sup>e a linha cheia, ao HCO<sup>+</sup>. As linhas azuis representam a fonte quente, de 3"; a vermelha, a fria, de 25" e a preta, a soma da contribuição das duas fontes. No quadro superior, são mostradas as razões entre os dados observacionais e os modelados. As estrelas+linha preta representam a razão entre o observado e a soma das fontes e os quadrados+linha azul, a razão entre observado e a fonte quente, de 3".

ratura cinética do gás,  $T_k$ : a fonte de 3", encontra-se com temperatura de 200 K,  $n(H_2) = 6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ,  $N(\text{HCO}^+) = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  e  $N(\text{H}^{13}\text{CO}^+) = 1,7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  e a fonte de 25", com temperatura de 15 K,  $n(H_2) = 8 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ ,  $N(\text{HCO}^+) = 3,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  e  $N(\text{H}^{13}\text{CO}^+) = 5,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

Associando esses resultados com outros autores, como CHOI (2005a), estes resultados sugerem que a emissão da componente fria é proveniente envoltório, enquanto a componente quente, menor, pode ser proveniente de regiões de choque no interior do envoltório protoestelar. Essas informações poderão ser melhor caracterizadas com observações interferométricas na direção de IRAS4a.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABBATE, M.; VICENTIN, F. C.; COMPAGNON-CAILHOL, V.; ROCHA, M. C.; TOLENTINO, H. The soft X-ray spectroscopy beamline at the LNLS: technical description and commissioning results. J. Syncrotron Radiation, v. 6, p. 964–972, jun. 1999. 43

ANDRADE, D. P. **Desorção iônica em álcoois e ácidos: relevância para cometas, superfícies planetárias e grãos interestelares**. 47-50 p. Tese de Doutorado em Química — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. 49

BACHILLER, R. Bipolar Molecular Outflows from Young Stars and Protostars. Annual Review of Astronomy and Astrophysics, v. 34, p. 111–154, 1996. 10

BACHILLER, R.; PÉREZ GUTIÉRREZ, M. Shock Chemistry in the Young Bipolar Outflow L1157. Astrophysical Journal Letters, v. 487, p. L93–L96, set. 1997. 13

BACHILLER, R.; Pérez Gutiérrez, M.; Kumar, M. S. N.; Tafalla, M. Chemically active outflow L 1157. Astronomy and Astrophysics, v. 372, p. 899–912, jun. 2001. 13

BAKES, E. L. O.; TIELENS, A. G. G. M.; BAUSCHLICHER JR., C. W. Theoretical Modeling of Infrared Emission from Neutral and Charged Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. I. Astrophysical Journal, v. 556, p. 501–514, jul. 2001. 37

BAUSCHLICHER JR., C. W.; PEETERS, E.; ALLAMANDOLA, L. J. The Infrared Spectra of Very Large Irregular Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): Observational Probes of Astronomical PAH Geometry, Size, and Charge. Astrophysical Journal, v. 697, p. 311–327, maio 2009. 35, 36

BERKOWITZ, J. Atomic and Molecular Photoabsorption Absolute Total Cross Sections . [S.l.]: Academic Press, 2002. ISBN: 0-12-091841-2, 2002. 58, 60

BERNÉ, O.; TIELENS, A. G. G. M. Formation of buckminsterfullerene (C60) in interstellar space. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 109, p. 401–406, jan. 2012. 35

BLACKMAN, E. G.; FRANK, A.; MARKIEL, J. A.; THOMAS, J. H.; VAN HORN,H. M. Dynamos in asymptotic-giant-branch stars as the origin of magnetic fields shaping planetary nebulae. Nature, v. 409, p. 485–487, jan. 2001. 6

BLAKE, G. A.; SANDELL, G.; VAN DISHOECK, E. F.; GROESBECK, T. D.; MUNDY, L. G.; ASPIN, C. A molecular line study of NGC 1333/IRAS 4. Astrophysical Journal, v. 441, p. 689–701, mar. 1995. 14, 112

BOCKELÉE-MORVAN, D.; LIS, D. C.; WINK, J. E.; DESPOIS, D.; CROVISIER, J.; BACHILLER, R.; BENFORD, D. J.; BIVER, N.; COLOM, P.; DAVIES, J. K.; GÉRARD, E.; GERMAIN, B.; HOUDE, M.; MEHRINGER, D.; MORENO, R.; PAUBERT, G.; PHILLIPS, T. G.; RAUER, H. New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the link between cometary and interstellar material. **Astronomy and Astrophysics**, v. 353, p. 1101–1114, jan. 2000. 9

BOECHAT-ROBERTY, H. M.; NEVES, R.; PILLING, S.; LAGO, A. F.; DE SOUZA,
G. G. B. Dissociation of the benzene molecule by ultraviolet and soft X-rays in
circumstellar environment. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society,
v. 394, p. 810–817, abr. 2009. 54, 71, 87

BOECHAT-ROBERTY, H. M.; PILLING, S.; SANTOS, A. C. F. Destruction of formic acid by soft X-rays in star-forming regions. **Astronomy and Astrophysics**, v. 438, p. 915–922, ago. 2005. 57, 70

BRADT, H. Astrophysics Processes. [S.l.: s.n.], 2008. 41

BRIGHTMAN, M.; NANDRA, K. An XMM-Newton spectral survey of 12  $\mu$ m selected galaxies - I. X-ray data. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, v. 413, p. 1206–1235, maio 2011. 18, 19

BURDICK, G. W.; APPLING, J. R.; MORAN, T. F. Stable multiply charged molecular ions. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, v. 19, p. 629–641, mar. 1986. 36

CAMI, J.; BERNARD-SALAS, J.; PEETERS, E.; MALEK, S. E. Detection of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  in a young planetary nebula. **Science**, v. 329, p. 1180–, set. 2010. 2

CARROLL, B. W.; OSTLIE, D. A. An introduction to modern astrophysics and cosmology. [S.l.: s.n.], 2006. 18, 20, 21

CASELLI, P.; CECCARELLI, C. Our astrochemical heritage. The Astronomy and Astrophysics Review, v. 20, p. 56, out. 2012. 9

CECCARELLI, C.; DOMINIK, C.; LÓPEZ-SEPULCRE, A.; KAMA, M.; PADOVANI, M.; CAUX, E.; CASELLI, P. Herschel Finds Evidence for Stellar Wind Particles in a Protostellar Envelope: Is This What Happened to the Young Sun? Astrophysical Journal Letters, v. 790, p. L1, jul. 2014. 11

CERNICHARO, J. Laboratory astrophysics and astrochemistry in the Herschel/ALMA era. In: Stehlé, C.; Joblin, C.; d'Hendecourt, L. (Ed.). **EAS Publications Series**. [S.l.: s.n.], 2012. (EAS Publications Series, v. 58), p. 251–261. 110

CERNICHARO, J.; HERAS, A. M.; PARDO, J. R.; TIELENS, A. G. G. M.; GUÉLIN, M.; DARTOIS, E.; NERI, R.; WATERS, L. B. F. M. Methylpolyynes and Small Hydrocarbons in CRL 618. Astrophysical Journal Letters, v. 546, p. L127–L130, jan. 2001. 6

CERNICHARO, J.; HERAS, A. M.; TIELENS, A. G. G. M.; PARDO, J. R.; HERPIN, F.; GUÉLIN, M.; WATERS, L. B. F. M. Infrared Space Observatory's Discovery of C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, and Benzene in CRL 618. **Astrophysical Journal Letters**, v. 546, p. L123–L126, jan. 2001. 5

CERNICHARO, J.; MARCELINO, N.; AGÚNDEZ, M.; GUÉLIN, M. Molecular shells in IRC+10216: tracing the mass loss history. **Astronomy and Astrophysics**, v. 575, p. A91, mar. 2015. 7, 72

CHEN, M. H.; CRASEMANN, B.; MARK, H. Widths and fluorescence yields of atomic L-shell vacancy states. **Physical Review A**, v. 24, p. 177, jul. 1981. 63

CHERCHNEFF, I. The formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in evolved circumstellar environments. In: Joblin, C.; Tielens, A. G. G. M. (Ed.). **EAS Publications Series**. [S.l.: s.n.], 2011. (EAS Publications Series, v. 46), p. 177–189. 1, 5

CHOI, M. High-Resolution Observations of the Molecular Clouds in the NGC 1333 IRAS 4 Region. Astrophysical Journal, v. 553, p. 219–226, maio 2001. 14

\_\_\_\_\_. Imaging the Dense Core Obstructing the NGC 1333 IRAS 4A Outflow. Journal of Korean Physical Society, v. 47, p. 533–538, set. 2005. 14, 15, 113

\_\_\_\_\_. Variability of the NGC 1333 IRAS 4A Outflow: Silicon Monoxide Observations. Astrophysical Journal, v. 630, p. 976–986, set. 2005. 14

CODELLA, C.; LEFLOCH, B.; CECCARELLI, C.; CERNICHARO, J.; CAUX, E.; LORENZANI, A.; VITI, S.; HILY-BLANT, P.; PARISE, B.; MARET, S.; NISINI, B.; CASELLI, P.; CABRIT, S.; PAGANI, L.; BENEDETTINI, M.; BOOGERT, A.; GUETH, F.; MELNICK, G.; NEUFELD, D.; PACHECO, S.; SALEZ, M.; SCHUSTER, K.; BACMANN, A.; BAUDRY, A.; BELL, T.; BERGIN, E. A.; BLAKE, G.; BOTTINELLI, S.; CASTETS, A.; COMITO, C.; COUTENS, A.; CRIMIER, N.; DOMINIK, C.; DEMYK, K.; ENCRENAZ, P.; FALGARONE, E.; FUENTE, A.; GERIN, M.; GOLDSMITH, P.; HELMICH, F.; HENNEBELLE, P.; HENNING, T.; HERBST, E.; JACQ, T.; KAHANE, C.; KAMA, M.; KLOTZ, A.; LANGER, W.; LIS, D.; LORD, S.; PEARSON, J.; PHILLIPS, T.; SARACENO, P.; SCHILKE, P.; TIELENS, X.; VAN DER TAK, F.; VAN DER WIEL, M.; VASTEL, C.; WAKELAM, V.; WALTERS, A.; WYROWSKI, F.; YORKE, H.; BORYS, C.; DELORME, Y.; KRAMER, C.; LARSSON, B.; MEHDI, I.; OSSENKOPF, V.; STUTZKI, J. The CHESS spectral survey of star forming regions: Peering into the protostellar shock L1157-B1. I. Shock chemical complexity. **Astronomy and Astrophysics**, v. 518, p. L112, jul. 2010. 11

COUTINHO, L. H. Estudos espectroscópicos em átomos e moléculas: Cálculos de forças de osciladores e tempos de vida para íons de Si, medidas de momento de recuo de íons em átomos de Cs resfriados a laser e medidas de multicoincidência em moléculas de  $N_2$  e  $O_2$ . Tese de Doutorado em Física — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. 28, 29, 30, 31, 33

DE VAL-BORRO, M.; KAROVSKA, M.; SASSELOV, D. Numerical Simulations of Wind Accretion in Symbiotic Binaries. Astrophysical Journal, v. 700, p. 1148–1160, ago. 2009. 7

DRAINE, B. T.; LI, A. Infrared Emission from Interstellar Dust. I. Stochastic Heating of Small Grains. Astrophysical Journal, v. 551, p. 807–824, abr. 2001. 35

DRAINE, B. T.; TAN, J. C. The Scattered X-Ray Halo around Nova Cygni 1992: Testing a Model for Interstellar Dust. **Astrophysical Journal**, v. 594, p. 347–362, set. 2003. 90

DULEY, W. W.; WILLIAMS, D. A. The infrared spectrum of interstellar dust - Surface functional groups on carbon. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, v. 196, p. 269–274, jul. 1981. 27

\_\_\_\_\_. Interstellar chemistry. London: Academic Press Inc, 1984. ISBN 0-12-223360-3, 1984. 94

FLOWER, D. R.; PINEAU DES FORÊTS, G. Excitation and emission of H2, CO and H2O molecules in interstellar shock waves. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, v. 406, p. 1745–1758, ago. 2010. 11

GÂLFALK, M.; OLOFSSON, G. A detailed study of the L1641N star formation region. Astronomy and Astrophysics, v. 489, p. 1409–1439, out. 2008. 15

GARCÍA-HERNÁNDEZ, D. A.; VILLAVER, E.; GARCÍA-LARIO, P.; ACOSTA-PULIDO, J. A.; MANCHADO, A.; STANGHELLINI, L.; SHAW, R. A.; CATALDO, F. Infrared Study of Fullerene Planetary Nebulae. **Astrophysical Journal**, v. 760, p. 107, dez. 2012. 2

GARCÍA-SEGURA, G.; LÓPEZ, J. A.; FRANCO, J. Magnetically Driven Winds from Post-Asymptotic Giant Branch Stars: Solutions for High-Speed Winds and Extreme Collimation. **Astrophysical Journal**, v. 618, p. 919–925, jan. 2005. 6 GLASSGOLD, A. E. Circumstellar Photochemistry. Annual Review of Astronomy and Astrophysics, v. 34, p. 241–278, 1996. 72

GŁUCH, K.; FEIL, S.; HASAN, V.; MATT-LEUBNER, S.; TEPNUAL, T.; ECHT, O.; GRILL, V.; SCHEIER, P.; MÄRK, T. Coulomb explosion of  $C_7H_7^{2+}$  ions produced by electron impact ionization of toluene. 2005. 69

GOLDSMITH, P. F. Molecular Depletion and Thermal Balance in Dark Cloud Cores. Astrophysical Journal, v. 557, p. 736–746, ago. 2001. 11

GORDON, M. L.; TULUMELLO, D.; COOPER, G.; HITCHCOCK ADAM, P.; GLATZEL, P.; MULLINS, O. C.; CRAMER, S. P.; BERGMANN, U. Electronic structure and properties of naphthalene, its anion, cation and triplet. **The Journal Of Physical Chemistry A**, v. 107, p. 8512–8520, ago. 2003. 76

GRIFFIN, E. Book Review: ASYMPTOTIC GIANT BRANCH STARS / Springer, 2004. The Observatory, v. 124, p. 393, out. 2004. 7

GÜDEL, M.; SKINNER, S. L.; AUDARD, M.; BRIGGS, K. R.; CABRIT, S. Discovery of a bipolar x-ray jet from the t tauri star dg tauri. **Astronomy and Astrophysics**, v. 478, p. 797, fev. 2008. 11, 12

GÜDEL, M.; SKINNER, S. L.; CABRIT, S.; EISLÖFFEL, J.; DOUGADOS, C.; GREDEL, R.; BRIGGS, K. R. X-Ray Emission from Young Stellar Jets. In: \_\_\_\_\_. **Protostellar Jets in Context**. [S.l.: s.n.], 2009. p. 347–352. 11, 12

GUILHAUS, M. Principles and Instrumentation in Time-of-fight Mass Spectrometry. Journal of Mass Spectrometry, v. 30, p. 1519–1532, jun. 1995. 47, 49

HENKEL, B. L.; GULLIKSON, E. M.; DAVIS, J. C. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission and reflection at E= 50-30000 eV, Z=1-92. Atomic Data and Nuclear Data Tables, v. 54, p. 181–342, 1993. 60

HERBIG, G. H.; JONES, B. F. Large proper motions of the Herbig-Haro objects HH 1 and HH 2. **The Astronomical Journal**, v. 86, p. 1232–1244, ago. 1981. 15, 16

HERBST, E.; VAN DISHOECK, E. F. Complex Organic Interstellar Molecules. Annual Review of Astronomy and Astrophysics, v. 47, p. 427–480, set. 2009. 1

HESTER, J. J.; STAPELFELDT, K. R.; SCOWEN, P. A. Hubble Space Telescope Wide Field Planetary Camera 2 Observations of HH 1-2. **The Astronomical Journal**, v. 116, p. 372–395, jul. 1998. 15 HINCHLIFFE, A. Electronic structure and properties of naphthalene, its anion, cation and triplet. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, v. 73, p. 1627–1631, fev. 1977. 76

HIROTA, T.; BUSHIMATA, T.; CHOI, Y. K.; HONMA, M.; IMAI, H.; IWADATE, K.; JIKE, T.; KAMEYA, O.; KAMOHARA, R.; KAN-YA, Y.; KAWAGUCHI, N.; KIJIMA, M.; KOBAYASHI, H.; KUJI, S.; KURAYAMA, T.; MANABE, S.; MIYAJI, T.; NAGAYAMA, T.; NAKAGAWA, A.; OH, C. S.; OMODAKA, T.; OYAMA, T.; SAKAI, S.; SASAO, T.; SATO, K.; SHIBATA, K. M.; TAMURA, Y.; YAMASHITA, K. Astrometry of H<sub>2</sub>O Masers in Nearby Star-Forming Regions with VERA. II. SVS13 in NGC1333. v. 60, p. 37–, fev. 2008. 13

HITCHCOCK GROUP. Gas Phase Core Excitation Database. 1992. Disponível em: <http://unicorn.mcmaster.ca/corex/cedb-title.html>. Acesso em: 19 de julho de 2015. xix, 58, 63, 71, 76

HJELTE, I.; PIANCASTELLI, M. N.; FINK, R. F.; BJÖRNEHOLM, O.; BÄSSLER, M.; FEIFEL, R.; GIERTZ, A.; WANG, H.; WIESNER, K.; AUSMEES, A.; MIRON, C.; SORENSEN, S. L.; SVENSSON, S. Evidence for ultra-fast dissociation of molecular water from resonant Auger spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 334, p. 151–158, fev. 2001. 32, 33

HUDGINS, D. M.; ALLAMANDOLA, L. J. Interstellar PAH Emission in the 11-14 Micron Region: New Insightsfrom Laboratory Data and a Tracer of Ionized PAHS. Astrophysical Journal Letters, v. 516, p. L41–L44, maio 1999. 26

JENKINS, R. X-Ray Fluorescence Spectrometry. [S.l.: s.n.], 1999. ISBN 978. 28

JOCHIMS, H. W.; BAUMGÄRTEL, H.; LEACH, S. Structure-dependent Photostability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Cations: Laboratory Studies and Astrophysical Implications. **Astrophysical Journal**, v. 512, p. 500–510, fev. 1999. 25, 35, 88

JOCHIMS, H. W.; RUHL, E.; BAUMGARTEL, H.; TOBITA, S.; LEACH, S. Size effects on dissociation rates of polycyclic aromatic hydrocarbon cations: Laboratory studies and astophysical implications. Astrophysical Journal, v. 420, p. 307–317, jan. 1994. 35

JØRGENSEN, J. K.; BOURKE, T. L.; MYERS, P. C.; DI FRANCESCO, J.; VAN DISHOECK, E. F.; LEE, C.-F.; OHASHI, N.; SCHÖIER, F. L.; TAKAKUWA, S.; WILNER, D. J.; ZHANG, Q. PROSAC: A Submillimeter Array Survey of Low-Mass Protostars. I. Overview of Program: Envelopes, Disks, Outflows, and Hot Cores. Astrophysical Journal, v. 659, p. 479–498, abr. 2007. 14

KAMP, I. Evolution of PAHs in Protoplanetary Disks. In: Joblin, C.; Tielens,
A. G. G. M. (Ed.). EAS Publications Series. [S.l.: s.n.], 2011. (EAS Publications Series, v. 46), p. 271–283. 16

KANEDA, H.; ONAKA, T.; SAKON, I.; KITAYAMA, T.; OKADA, Y.; SUZUKI, T. Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Local Elliptical Galaxies Revealed by the Infrared Spectrograph on Spitzer. **Astrophysical Journal**, v. 684, p. 270–281, set. 2008. 21

KAROVSKA, M. Resolving Components of the Mira AB Interacting Binary System. In: Wilson, A. (Ed.). **The X-ray Universe 2005**. [S.l.: s.n.], 2006. (ESA Special Publication, v. 604), p. 183. 7

KASTNER, J. H.; HUENEMOERDER, D. P.; SCHULZ, N. S.; CANIZARES, C. R.; WEINTRAUB, D. A. Evidence for Accretion: High-Resolution X-Ray Spectroscopy of the Classical T Tauri Star TW Hydrae. **Astrophysical Journal**, v. 567, p. 434–440, mar. 2002. 17

KASTNER, J. H.; SOKER, N. Constraining the X-Ray Luminosities of Asymptotic Giant Branch Stars: TX Camelopardalis and T Cassiopeia. Astrophysical Journal, v. 608, p. 978–982, jun. 2004. 7

\_\_\_\_\_. X-Rays from the Mira AB Binary System. Astrophysical Journal, v. 616, p. 1188–1192, dez. 2004. 7

KIM, H.; LEE, H.-G.; MAURON, N.; CHU, Y.-H. HST Images Reveal Dramatic Changes in the Core of IRC+10216. Astrophysical Journal Letters, v. 804, p. L10, maio 2015. 7

KNEE, L. B. G.; SANDELL, G. The molecular outflows in NGC 1333. Astronomy and Astrophysics, v. 361, p. 671–684, set. 2000. 13

KOOSER, K.; HA, D. T.; GRANROTH, S.; ITÄLÄ, E.; PARTANEN, L.; NÕMMISTE, E.; AKSELA, H.; KUKK, E. Resonant Auger electron-photoion coincidence study of the fragmentation dynamics of an acrylonitrile molecule. Journal of Physics B Atomic Molecular Physics, v. 43, n. 23, p. 235103, dez. 2010. 28, 29, 30, 31

KRISTENSEN, L. E.; VAN DISHOECK, E. F.; BERGIN, E. A.; VISSER, R.; Y1LD1Z, U. A.; SAN JOSE-GARCIA, I.; JØRGENSEN, J. K.; HERCZEG, G. J.; JOHNSTONE, D.; WAMPFLER, S. F.; BENZ, A. O.; BRUDERER, S.; CABRIT, S.; CASELLI, P.; DOTY, S. D.; HARSONO, D.; HERPIN, F.; HOGERHEIJDE, M. R.; KARSKA, A.; VAN KEMPEN, T. A.; LISEAU, R.; NISINI, B.; TAFALLA, M.; VAN DER TAK, F.; WYROWSKI, F. Water in star-forming regions with Herschel (WISH). II. Evolution of
557 GHz  $1_{10}$ - $1_{01}$  emission in low-mass protostars. Astronomy and Astrophysics, v. 542, p. A8, jun. 2012. 11

KWOK, S. Physics and Chemistry of the Interstellar Medium. [S.l.: s.n.], 2007. 24, 25

LAGO, A.; COUTINHO, L.; MARINHO, R.; NAVES DE BRITO, A.; DE SOUZA, G. Ionic dissociation of glycine, alanine, valine and proline as induced by VUV (21.21 eV) photons. **Chemical Physics**, v. 307, p. 9–14, set. 2004. 44, 46

LANGER, W. D.; CASTETS, A.; LEFLOCH, B. The IRAS 2 and IRAS 4 Outflows and Star Formation in NGC 1333. Astrophysical Journal Letters, v. 471, p. L111, nov. 1996. 14

LEE, C.-F.; SAHAI, R. Shaping Proto-Planetary and Young Planetary Nebulae with Collimated Fast Winds. Astrophysical Journal, v. 586, p. 319–337, mar. 2003. 8

LI, A.; DRAINE, B. T. Infrared Emission from Interstellar Dust. II. The Diffuse Interstellar Medium. Astrophysical Journal, v. 554, p. 778–802, jun. 2001. 35

\_\_\_\_\_. The Carriers of the Interstellar Unidentified Infrared Emission Features: Aromatic or Aliphatic? Astrophysical Journal Letters, v. 760, p. L35, dez. 2012. 26

LOONEY, L. W.; TOBIN, J. J.; KWON, W. A Flattened Protostellar Envelope in Absorption around L1157. Astrophysical Journal Letters, v. 670, p. L131–L134, dez. 2007. 13

MALLOCI, G.; JOBLIN, C.; MULAS, G. Theoretical evaluation of PAH dication properties. Astronomy and Astrophysics, v. 462, p. 627–635, fev. 2007. 37, 38

MARTÍNEZ-SANSIGRE, A.; LACY, M.; SAJINA, A.; RAWLINGS, S. Mid-Infrared Spectroscopy of High-Redshift Obscured Quasars. **Astrophysical Journal**, v. 674, p. 676–685, fev. 2008. 21

MÜLLER, H. S. P.; THORWIRTH, S.; ROTH, D. A.; WINNEWISSER, G. The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS. Astronomy and Astrophysics, v. 370, p. L49–L52, abr. 2001. 100

MUMMA, M. J.; CHARNLEY, S. B. The Chemical Composition of Comets-Emerging Taxonomies and Natal Heritage. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 49, p. 471–524, set. 2011. 9

NOMURA, H.; AIKAWA, Y.; TSUJIMOTO, M.; NAKAGAWA, Y.; MILLAR, T. J. Molecular Hydrogen Emission from Protoplanetary Disks. II. Effects of X-Ray

Irradiation and Dust Evolution. Astrophysical Journal, v. 661, p. 334–353, maio 2007. 17

NORDHAUS, J.; BLACKMAN, E. G.; FRANK, A. Isolated versus common envelope dynamos in planetary nebula progenitors. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, v. 376, p. 599–608, abr. 2007. 6

O'DOWD, M. J.; SCHIMINOVICH, D.; JOHNSON, B. D.; TREYER, M. A.; MARTIN, C. D.; WYDER, T. K.; CHARLOT, S.; HECKMAN, T. M.; MARTINS, L. P.; SEIBERT, M.; VAN DER HULST, J. M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Galaxies at z ~ 0.1: The Effect of Star Formation and Active Galactic Nuclei. Astrophysical Journal, v. 705, p. 885–898, nov. 2009. 2, 21

OMONT, A. Physics and chemistry of interstellar polycyclic aromatic molecules. Astronomy and Astrophysics, v. 164, p. 159–178, ago. 1986. 17

PADMANABHAN, T. An invitation to astrophysics. [S.l.: s.n.], 2006. 18

PEETERS, E. Polycyclic aromatic hydrocarbons and dust in regions of massive star formation PAHs and dust in HII regions. Tese (Doutorado) — Proefschrift, Rijksuniversiteit Groningen, 2002, 237 p., 2002. 24

PETY, J.; GRATIER, P.; GUZMÁN, V.; ROUEFF, E.; GERIN, M.; GOICOECHEA, J. R.; BARDEAU, S.; SIEVERS, A.; LE PETIT, F.; LE BOURLOT, J.; BELLOCHE, A.; TALBI, D. The IRAM-30 m line survey of the Horsehead PDR. II. First detection of the l-C<sub>3</sub>H<sup>+</sup> hydrocarbon cation. **Astronomy and Astrophysics**, v. 548, p. A68, dez. 2012. 15

PETY, J.; TEYSSIER, D.; FOSSÉ, D.; GERIN, M.; ROUEFF, E.; ABERGEL, A.; HABART, E.; CERNICHARO, J. Are PAHs precursors of small hydrocarbons in photo-dissociation regions? The Horsehead case. **Astronomy and Astrophysics**, v. 435, p. 885–899, jun. 2005. 97

PEVTSOV, A. A.; FISHER, G. H.; ACTON, L. W.; LONGCOPE, D. W.; JOHNS-KRULL, C. M.; KANKELBORG, C. C.; METCALF, T. R. The Relationship Between X-Ray Radiance and Magnetic Flux. **Astrophysical Journal**, v. 598, p. 1387–1391, dez. 2003. xv, 6

PICKETT, H. M.; POYNTER, R. L.; COHEN, E. A.; DELITSKY, M. L.; PEARSON, J. C.; MÜLLER, H. S. P. Submillimeter, millimeter and microwave spectral line catalog. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, v. 60, p. 883–890, nov. 1998. 100

PILLING, S. Fotoionização e Fotodissociação de Ácidos e Álcoois em Regiões
de Formação Estelar. 51-52 p. Tese de Doutorado em Química — Universidade
Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006. 46

PIZZARELLO, S.; HUANG, Y. The deuterium enrichment of individual amino acids in carbonaceous meteorites: A case for the presolar distribution of biomolecule precursors. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, p. 599–605, fev. 2005. 10

PODIO, L.; LEFLOCH, B.; CECCARELLI, C.; CODELLA, C.; BACHILLER, R. Molecular ions in the protostellar shock L1157-B1. Astronomy and Astrophysics, v. 565, p. A64, maio 2014. 11, 103

POSTMA, J.; BARI, S.; HOEKSTRA, R.; TIELENS, A. G. G. M.; SCHLATHÖLTER, T. Ionization and Fragmentation of Anthracene upon Interaction with keV Protons and  $\alpha$  Particles. **Astrophysical Journal**, v. 708, p. 435–444, jan. 2010. 89

RAGA, A. C.; BARNES, P. J.; MATEO, M. New positions and intensities of the Herbig-Haro objects HH 1 and 2. **The Astronomical Journal**, v. 99, p. 1912–1917, jun. 1990. 16

RAMSTEDT, S.; MONTEZ, R.; KASTNER, J.; VLEMMINGS, W. H. T. Searching for X-ray emission from AGB stars. **Astronomy and Astrophysics**, v. 543, p. A147, jul. 2012. 6, 72

RAY, T.; DOUGADOS, C.; BACCIOTTI, F.; EISLÖFFEL, J.; CHRYSOSTOMOU, A. Toward Resolving the Outflow Engine: An Observational Perspective. **Protostars and Planets V**, p. 231–244, 2007. 9

REITSMA, G.; BOSCHMAN, L.; DEUZEMAN, M. J.; GONZÁLEZ-MAGAÑA, O.; HOEKSTRA, S.; CAZAUX, S.; HOEKSTRA, R.; SCHLATHÖLTER, T. Deexcitation Dynamics of Superhydrogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Cations after Soft-x-Ray Absorption. **Physical Review Letters**, v. 113, n. 5, p. 053002, ago. 2014. 38

RENNIE, E. E.; KEMPGENS, B.; KÖPPE, H. M.; HERGENHAHN, U.; FELDHAUS, J.; ITCHKAWITZ, B. S.; KILCOYNE, A. L. D.; KIVIMÄKI, A.; MAIER, K.; PIANCASTELLI, M. N.; POLCIK, M.; A., R.; BRADSHAW, A. M. A comprehensive photoabsorption, photoionization, and shake-up excitation study of the C1s cross section of benzene. Journal of Chemical Physics, v. 113, p. 17, jun. 2000. 60

ROSI, M.; BAUSCHLICHER JR., C. W.; BAKES, E. L. O. The Stability of  $C_6H^{+2}_6$ : The Implication for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Dications. **Astrophysical Journal**, v. 609, p. 1192–1196, jul. 2004. 69 SALES, D. A.; PASTORIZA, M. G.; RIFFEL, R.; WINGE, C. Polycyclic aromatic hydrocarbon in the central region of the Seyfert 2 galaxy NGC 1808. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, v. 429, p. 2634–2642, mar. 2013. 21

SANDELL, G.; ASPIN, C.; DUNCAN, W. D.; RUSSELL, A. P. G.; ROBSON, E. I. NGC 1333 IRAS 4 - A very young, low-luminosity binary system. Astrophysical Journal Letters, v. 376, p. L17–L20, jul. 1991. 14

SCHÖIER; L., F.; OLOFSSON, H. Models of circumstellar molecular radio line emission. Mass loss rates for a sample of bright carbon stars. **Astronomy and Astrophysics**, v. 368, p. 969–993, mar. 2001. 72

SEOK, J. Y.; HIRASHITA, H.; ASANO, R. S. Formation history of polycyclic aromatic hydrocarbons in galaxies. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, v. 439, p. 2186–2196, abr. 2014. 96

SEYFERT, C. K. Nuclear Emission in Spiral Nebulae. Astrophysical Journal, v. 97, p. 28, jan. 1943. 18

SHAW, D. A.; HOLLAND, D.; MACDONALD, M.; M.A., H.; SHPINKOVA, L.; RENNIE, E.; JOHNSON, C.; PARKER, J.; VON NIESSEN, W. An experimental and theoretical study of the spectroscopic and thermodynamic properties of toluene. **Chemical Physics**, v. 230, p. 97, 1998. 69

SIEBENMORGEN, R.; HEYMANN, F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in protoplanetary disks: emission and X-ray destruction. **Astronomy and Astrophysics**, v. 543, p. A25, jul. 2012. 16

SIEBENMORGEN, R.; HEYMANN, F.; EFSTATHIOU, A. Self-consistent 2-phase AGN torus models: SED library for observers. **ArXiv e-prints**, ago. 2015. 21

SIEBENMORGEN, R.; KRÜGEL, E. The destruction and survival of polycyclic aromatic hydrocarbons in the disks of T Tauri stars. Astronomy and Astrophysics, v. 511, p. A6, fev. 2010. 16

SIGMA-ALDRICH<sup>®</sup>. 2011. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>. Acesso em: 16 de julho de 2015. 44, 75

SIMON, M.; LEBRUN, T.; MORIN, P.; LAVOLÉE, M.; L., M. J. A photoelectron-ion multiple coincidence technique applied to core ionization of molecules. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, p. 167–174, jun. 1991. 54, 63 SNOW, T. P.; LE PAGE, V.; KEHEYAN, Y.; BIERBAUM, V. M. The interstellar chemistry of pah cations. **Nature**, v. 391, p. 259, jan. 1998. 34

SOKER, N.; KASTNER, J. H. On the Luminosities and Temperatures of Extended X-Ray Emission from Planetary Nebulae. Astrophysical Journal, v. 583, p. 368–373, jan. 2003. 6

STELZER, B.; SCHMITT, J. H. M. M. X-ray emission from a metal depleted accretion shock onto the classical T Tauri star TW Hya. Astronomy and Astrophysics, v. 418, p. 687–697, maio 2004. 17

TIELENS, A. G. G. M. The physics and chemistry of the interstellar medium. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2005. ISBN 0521826349, 2005. 1, 28, 34

\_\_\_\_\_. Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. Annual Review of Astronomy and Astrophysics, v. 46, p. 289–337, set. 2008. 2, 23, 25, 26, 27

\_\_\_\_\_. 25 years of PAH hypothesis. In: Joblin, C.; Tielens, A. G. G. M. (Ed.). **EAS Publications Series**. [S.l.: s.n.], 2011. (EAS Publications Series, v. 46), p. 3–10. 21, 23, 24

\_\_\_\_\_. The molecular universe. In: Cernicharo, J.; Bachiller, R. (Ed.). IAU Symposium. [S.l.: s.n.], 2011. (IAU Symposium, v. 280), p. 3–18. 2, 23

\_\_\_\_\_. **Reviews of Modern Physics**, v. 85, p. 1021–1081, jul. 2013. 2, 23, 25, 34, 35

URRY, C. M.; PADOVANI, P. Unified Schemes for Radio-Loud Active Galactic Nuclei. **Publications of the Astronomical Society of the Pacific**, v. 107, p. 803, set. 1995. 18, 19

VAN DISHOECK, E. F. Organic matter in space - An overview. In: Kwok, S.; Sanford, S. (Ed.). **IAU Symposium**. [S.l.: s.n.], 2008. (IAU Symposium, v. 251), p. 3–16. 1

VELÁZQUEZ, P. F.; RIERA, A.; RAGA, A. C.; TOLEDO-ROY, J. C. An Asymmetric Jet-launching Model for the Protoplanetary Nebula CRL 618. Astrophysical Journal, v. 794, p. 128, out. 2014. 7, 72

VIRUELA-MARTIN, R.; VIRUELA-MARTIN, P. M.; ORTI, E. Theoretical determination of the geometric and electronic structures oligorylenes and poli(peri-naphthalene). Journal of Chemical Physics, v. 97, p. 8470, dec 1992. 76

VLEMMINGS, W. H. T. Magnetic fields around (post-)AGB stars and (Pre-)Planetary Nebulae. In: Asymmetric Planetary Nebulae 5 Conference. [S.l.: s.n.], 2011. p. 89. 6 VOIT, G. M. Destruction and survival of polycyclic aromatic hydrocarbons in active galaxies. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, v. 258, p. 841–848, out. 1992. 17, 21, 60

WATSON, J. T.; SPARKMAN, O. D. Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications, and Strategies for Data Interpretation. [S.l.: s.n.], 2007. ISBN 978. 69

# ANEXOS A - Tabelas referentes à fragmentação de Tolueno, Naftaleno, Antraceno, Metil-antraceno e Pireno

Fr	agmentos		PIY (%)	por ener	gia (eV)		I	Fragmentos	ntos PIY (%) por energia (eV)				
m/q	Atr.	277.9	285.1	286.6	289.1	302.7	m/q	Atr.	277.9	285.1	286.6	289.1	302.7
1	$H^+$	6.8	7.9	8.8	10.2	11.6	48	$C_4^+$	0.80	0.92	1.1	1.6	1.6
2	$H_2^+$	0.37	0.46	0.47	0.54	0.68	49	$C_4H^+$	1.7	2.6	2.5	3.1	3.2
12	$C^+$	0.65	0.84	0.93	1.1	1.2	50	$C_4H_2^+$	5.2	5.8	5.9	5.5	5.2
13	$CH^+$	1.5	1.5	1.5	1.6	1.8	51	$C_4 H_3^{\mp}$	4.3	4.7	4.6	5.1	5.5
14	$CH_2^+$	1.3	1.6	1.6	1.8	2.5	52	$C_4H_4^{\mp}$	1.6	1.6	1.4	0.72	0.63
15	$CH_3^{\mp}$	2.4	2.2	2.1	2.3	3.7	53	$C_4H_5^+$	0.39	0.36	0.25	0.14	-
16	$CH_4^+$	0.81	1.0	1.1	0.57	1.0	60	$C_{5}^{+}$	0.65	0.77	0.73	0.58	0.69
20	$C_3H_4^{++}$	0.11	0.02	0.02	0.01	0.02	61	$C_5 H^+$	1.2	1.9	2.2	3.1	2.0
24	$C_2^+$	1.4	1.9	1.7	2.0	2.3	62	$C_5 H_2^+$	2.4	3.6	3.6	3.7	2.7
25	$C_2H^+$	1.1	1.4	1.5	1.6	2.4	63	$C_5 H_3^{\mp}$	3.9	4.5	4.6	4.9	4.2
26	$C_2H_2^+$	4.9	5.3	5.5	5.9	7.2	64	$C_5 H_4^{\mp}$	1.8	1.7	1.7	0.98	0.41
27	$C_2H_3^{\mp}$	4.8	4.7	4.9	4.5	7	65	$C_5H_5^+$	3.2	2.7	2.3	1.8	1.2
28	$C_2H_4^{\uparrow}$	0.89	0.9	0.71	1.1	0.81	66	$C_5 H_6^+$	0.96	0.67	0.55	0.32	-
36	$C_3^+$	1.2	2.1	1.8	2.8	2.5	73	C <sub>6</sub> H <sup>‡</sup>	0.15	0.30	0.36	0.36	0.24
37	$C_3H^+$	3.8	4.4	5.5	5.0	5.9	74	$C_6 H_2^+$	0.65	0.78	0.69	0.89	0.88
37.5	$C_{6}H_{3}^{++}$	0.31	0.62	0.33	0.56	0.70	75	$C_6 H_3^{\mp}$	0.36	0.46	0.60	0.45	0.27
38	$C_3 H_2^+$	3.5	4.1	4.2	5.2	4.8	76	$C_6 H_4^+$	0.22	0.23	0.16	0.19	0.06
38.5	$C_6H_5^{++}$	0.50	0.78	0.75	0.66	0.32	77	$C_6 H_5^+$	0.44	0.38	0.34	0.33	0.42
39	$C_3 H_3^+$	8.0	8.0	7.9	7.2	7.4	78	$C_6 H_6^+$	0.15	0.08	0.06	0.05	-
40	$C_3H_4^4$	1.1	1.2	0.80	0.66	0.52	84	$C_7^+$	0.07	0.14	0.16	0.27	0.10
41	$C_3H_5^+$	0.97	0.78	0.58	0.37	0.42	85	$C_7H^+$	0.20	0.33	0.38	0.53	0.23
43	$C_7 H_2^{++}$	0.37	0.49	0.47	0.48	0.72	86	$C_7 H_2^+$	0.22	0.45	0.48	0.60	0.20
43.5	$C_7 H_3^{\mp +}$	0.05	0.10	0.09	0.10	0.15	87	$C_7 H_3^{\mp}$	0.09	0.24	0.27	0.34	0.08
44	$C_7 H_4^{++}$	0.06	0.09	0.11	0.10	0.19	88	$C_7 H_4^{4}$	0.04	0.04	0.05	0.05	0.01
44.5	$C_7H_5^{++}$	0.04	0.04	0.06	0.04	0.05	89	$C_7 H_5^+$	1.1	0.90	0.81	0.60	0.18
45	$C_7H_6^{++}$	0.37	0.43	0.42	0.37	0.50	90	$C_7 H_6^+$	0.71	0.39	0.33	0.27	0.08
45.5	$C_7H_7^{++}$	0.17	0.20	0.24	0.19	0.13	91	$C_7H_7^+$	10.6	5.8	5.3	3.3	1.4
46	$C_7 H_8^{++}$	0.93	0.50	0.56	0.47	0.74	92	$C_6H_5CH_3^+$	7.8	3.8	3.6	2.5	1.1
46.5	$^{13}CC_{6}H_{8}^{++}$	0.09	0.05	0.06	0.05	0.08	93	$^{13}CC_6H_5CH_3^+$	0.60	0.30	0.28	0.23	0.09

Tabela A.1 - Rendimento Iônico Parcial (PIY) da fragmentação de metil-benzeno na fase gasosa, devido à fótons em torno da borda C1s.

$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	PIY	Princi	ipais canais	PIY/coinc.	PIY	Princ	cipais canais	PIY/coinc.
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	- %	de co	oincidencia	%	%	de c	pincidencia.	%
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	41.52	H <sup>+</sup> +	C+	2.26	9.72	$C_2H_2^++$	$C_5 H_2^{++}$	0.15
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$CH^+$	1.13		- 2 3	$C_5 H^+$	0.83
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$CH_{2}^{+}$	0.43			$C_5 H_2^+$	1.41
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			CH	0.14			$C_5 H_2^{\ddagger}$	4.47
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_2^+$ °	1.26			$C_5 H_4^2$	1
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_2^2 H^+$	1.58			$C_5 H^{\ddagger}$	1.86
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_2H_2^+$	2.21			- 3	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_2H_2^+$	0.46	6.87	$CH_{2}^{+} +$	$C_4 H_2^+$	1.51
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_2H_4^+$	0.2		5	$C_4 H_2^{\ddagger}$	2.05
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_{2}^{+}/C_{6}^{++}$	2.81			$C_6 H_2^2$	0.9
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_{3}H^{+}/C_{6}H_{2}^{++}$	5.71			$C_6 H_3^{\ddagger}$	0.78
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_{3}H_{2}^{+}/C_{6}H_{4}^{\mp+}$	2.77			$C_6 H_4^4$	0.59
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_{3}H_{3}^{+}/C_{6}H_{6}^{++}$	1.72			$C_6H_5^{\uparrow}$	1.05
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_3H_4^+$	0.17			0	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_4^+$	0.81	4.44	$C_{3}H^{+} +$	$C_4H^+$	1.73
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_4^{\dagger}H^+$	2.58			$C_4H_2^+$	2.71
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_4H_2^+$	3.23			2	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_4H_3^{\uparrow}$	0.89	1.68	$CH_2^+ +$	$C_3H^+/C_6H_2^{++}$	0.6
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_4H_4^+$	0.3		-	$C_{3}H_{2}^{+}/C_{6}H_{4}^{\mp+}$	0.51
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_5^+$	1.15			$C_4H2^+$	0.31
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_5H^+$	3.14			$C_6 H_2^+$	0.25
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_5H_2^+$	1.68			-	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_5H_3^{\mp}$	1.28	1.43	$H_{2}^{+} +$	$C_{3}^{+}/C_{6}^{++}$	0.15
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_5H_4^{\uparrow}$	0.24		-	$C_{3}H^{+}/C_{6}H_{2}^{++}$	0.3
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_5H_5^+$	0.18			$C_{3}H_{2}^{+}/C_{6}H_{4}^{++}$	0.18
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_6^+$	0.18			$C_3H_3^+/C_6H_6^{++}$	0.1
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_6H^+$	0.4			$C_4^+$	0.08
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_6H_2^+$	0.38			$C_4H^+$	0.16
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_6H_3^+$	0.12			$C_4H_2^+$	0.3
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_7^+$	0.45			$C_5 H^+$	0.16
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_7H^+$	0.51				
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_7H_2^+$	0.57	1.25	$C^++$	$C_2H^+$	0.15
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_7H_3$	0.23			$C_3^+/C_6^{++}$	0.27
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			$C_7H_4$	0.23			$C_{3}H^{+}/C_{6}H_{2}^{++}$	0.39
<b>10.69</b> $C_2H_2^+ + C_5H_2^{++}$ <b>0.2</b> $C_4H_2^+$ <b>0.87 1.11</b> $CH^+ + C_2H_2^+$ <b>0.26</b>			$C_7H_7^+$	0.12			$C_4H_2$	0.28
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	10.00	а н <del>+</del> т	а u++	0.0			C <sub>5</sub> H <sup>+</sup>	0.15
$C_4H_2 = 0.87  1.11  CH^+ + C_2H_2 = 0.26$	10.69	$C_2H_2^+$ +	$C_5H_2$	0.2			о u+	0.00
$\alpha$ H <sup>T</sup> 0.00 $\alpha$ H <sup>T</sup> / $\alpha$ H <sup>T</sup> 0.04			$C_4 H_2$	0.87	1.11	CH +	$C_2 \pi_2^{-1}$	0.20
$C_4H_3$ 0.20 $C_3H^+/C_6H_2^+$ 0.34			$C_4H_3$	0.26			$C_3H^+/C_6H_2^-$	0.34
$C_5$ $C_4\pi^+$ $C_5$ $C_4\pi^+$ $C_5$			$C_5$	0.49			$C_4 \Pi^+$	0.23
$C_{5}\pi^{+}$ 2 $C_{4}\pi_{2}$ 0.20			$C_5 H^+$	2			C4n <sub>2</sub>	0.28
$C_5 m_2^{-1}$ 2.07 $C_{-1} m_1^{-1}$ 2.16 1.05 $C_{-1} m_1^{+}$ 0.67			$C_5 \Pi_2$	2.07	1.05	$C_{-}$ $\mathbf{u}^{+}$	C- H <sup>+</sup>	0.67
$C_{5}n_3$ $3.10$ $1.00$ $C_{2}n^2 + C_{3}n^2$ $0.07$			$C_{5}\Pi_{3}$	0.49	1.05	0.211 + +	C 11 <sup>+</sup>	0.07
$C_{5}^{-11}$ 0.46 $C_{3}^{-11}$ 0.57			$C_{5}\Pi_{4}$	0.48			03112	0.38
$c_{0}n_{5}$ 0.01 0.3 $C^{+} + C^{+}/C^{++}$ 0.15			Up115	0.07	0.3	$C^+$ $\pm$	$C^{+}/C^{++}$	0.15
<b>10.06</b> $C_2H^+ + C_4H^+$ <b>4.06</b> $C_2H^+/C_2H^{++}$ <b>0.15</b>	10.06	C <sub>2</sub> H <sup>+</sup> +	$C_4 H^+$	4.06	0.0	$_{2}$ +	$C_{3}/C_{6}$	0.15
$C_{3}H^{+}$ 3.01 $C_{3}H^{+}/C_{6}H_{2}$ 0.15	10.00	<i>∪</i> <sub>3</sub> <sub>3</sub> <i>⊤</i>	$C_{4}H^{+}$	3.01			0311 / 06112	0.10
$C_{4}H_{3}^{2}$ $C_{2}H^{2}$			C4H <sup>+</sup>	2.09				
			<sup>3411</sup> 4	2.03				
<b>9.88</b> $C_3H2^+ + C_4H^+$ 1.45	9.88	$C_{3}H2^{+} +$	$C_4H^+$	1.45				
$C_4H_2^+$ 4.88			$C_4H_2^+$	4.88				
$C_4H_3^+$ 3.56			$C_4H_3^{\mp}$	3.56				

Tabela A.2 - Rendimento Iônico Parcial de Duplas Coincidências (PDCY) do Tolueno devido à fótons de 285,1 eV.

	Fragmentos	PIY	(%) por	energia	(eV)
m/q	Atr.	275	310	1900	2500
1	H ' 11 <sup>+</sup>	4.0	14.0	19.5	28.0
2	H <sub>2</sub>	-	0.29	0.57	0.9
12	Cu+	0.28	1.1	2.4	2.7
13	CH <sup>+</sup>	0.19	0.75	1.5	1.7
14	$C_{\mu}^{12}$	0.25	1.1	1.9	1.4
10		0.35	1.1	1.0	1.4
10		-	-	-	0.5
24, 25	$C_2H_n$ , n=0,1 $C_2H_n^+$ , n=1,2	-	0.55	-	-
25, 20	$C_{2}\Pi_{n}, \Pi = 1, 2$	4.0	-	24	17
24	$C_{2}H^{+}$	_	_	3.9	2.4
26	$C_2H$ $C_2H^+$	_	10.8	8.0	7.9
20	$C_2H_2$ $C_2H^+$	1.4	1.2	4 7	3.8
31	Ссн++	0.01	0.57	0.23	0.8
31.5	$C_{10}H^{++}$	0.01	0.57	0.13	0.0
36.38	$\frac{C_{10}H_6}{C_0H^+$ n=0.1.2		14.7	0.10	
36	$C_{311_n}^{311_n}, 11=0,1,2$	0.82	14.7	2.6	2.0
37	$C_{2}^{3}H^{+}$	3.5	_	6.4	5.9
38	C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	2.0	_	8.5	9.3
38.5	C=H <sup>++</sup>	0.02	0.15	-	-
39	C2H <sup>+</sup>	4.5	37	3 1	3 1
43	C7H <sup>++</sup>	0.01	0.06	-	0.3
48 40	$C_4H^+$ n=0.1	0.01	1 2		0.0
40, 49	$C^{+1}_{n}, n=0,1$	0.28	- 1.0	-	-
48.5	$C_{7}H^{++}$	-	_	0.71	0.7
40.5	$C_4 H^+$	1.6	_	1.5	1.0
49.5	$C_4H^+$	-	-	2.9	-
50	$C_4H_0^+$	4.6	11.7	4.5	7.8
51	$C_4 H_2^+$	5.2	0.93	3.0	3.1
51.5	$C_8H_7^{3++}$	_	_	0.50	_
52	$C_4 H^+$	1.7	3.2	0.27	0.5
53	$C_4H^+$	0.23	_	_	_
60	C <sup>+</sup>	0.51	1.1	0.89	0.5
60.5	$C_{10}^{5}H^{+}$	-	-	-	0.6
61	$C_5H^+$	1.3	2.9	2.8	1.3
61.5	$C_{10}H_{2}^{+}$	-	-	-	1.4
62	$C_5 H_2^+$	3.4	3.1	2.4	0.9
62.5	$C_{10}H^{+}$	-	-	-	1.0
63	$C_5 H_2^+$	3.4	5.3	4.2	0.3
63	$C_{10}H_{2}^{++}$	_	-	-	0.6
63.5	$C_{10}H^{++}$	-		0.44	0.4
64	$C_5 H^+$	4.2	1.7	· _	0.5
72-76	$C_6H_{\pi}^+$ , n=0.1.2.3 4		5.9	4.1	2.9
74. 75	$C_6H_n^+, n=2.3$	6.4	-	-	
77	$C_6 H_{\epsilon}^+$	1.5	0.35	-	-
78	C <sub>6</sub> H <sup>+</sup>	0.82	0.18	-	-
84-88	$C_7 H_n^+$ , n=0.1.2.3.4	-	2.9	-	-
85-88	$C_7H_n^+$ , n=1,2,3,4	2.6		-	-
85	C7H <sup>+</sup>	_	-	-	0.8
86	$C_7 H_2^+$	-	-	2.2	-
87	$C_7 H_3^{\ddagger}$	-	-	-	0.4
89	$C_7H_5^+$	0.35	0.11	-	-
96-99	$C_8H_n^+$ , n=0,1,2,3	-	0.92	-	-
97-99	$C_8H_n^+$ , n=1,2,3	1.1	-	-	-
98	$C_8H_2^+$	-	-	-	0.4
99	$C_8^+$	-	-	1.2	-
100	$\tilde{C_8}H_4^+$	0.17	0.11	-	-
101-103	$C_8H_n^{\ddagger}$ , n=5,6,7	3.5	1.00	-	-
126	$C_{10}H_{6}^{+}$	3.0	0.88	-	-
127	$C_{10}H_7^+$	1.8	1.7	-	0.3
64	C <sub>10</sub> H <sup>++</sup>	0.45	0.20	1.1	0.9
42.7	C <sub>10</sub> H <sup>+++</sup>	0.01	0.01	0.64	0.3
128	C10H <sup>+</sup>	26.1	4 3	0.65	0.2
64 5	<sup>13</sup> CC <sub>2</sub> H <sup>++</sup>	20.1	4.0	0.00	0.2
100	13CC H <sup>+</sup>	-	-	0.10	0.1
129	<sup>-</sup> СС9Н8	3.9	0.92	-	-

Tabela A.3 - Rendimento Iônico Parcial (PIY) da fragmentação de naftaleno na fase gasosa, devido à fótons com energia entre 275 e 2500 eV.

Tabela A.4 - PIY e RIY	para a	fragmentação	de	antraceno	na	fase	gasosa,	devido	à	fótons	de
2500 eV.											

m/q	Atribuição	$\operatorname{PIY}^a_{\%}$	$RIY^b$
1	$H^+$	10.8	5431.9
2	$H_{2}^{+}$	0.5	248.1
12	C <sup>‡</sup>	1.5	693.6
13	$CH^+$	0.8	387.5
14	$CH_{2}^{+}$	0.4	204.4
15	CH <sup>4</sup>	1.0	507.1
24	C <sup>+</sup>	0.9	481.0
25	$C_2H^2$ +	1.8	896.5
26	$C_2H_0^+$	6.0	3035.8
27	$C_2 H_0^{4}$	3.6	1847.5
36	C_+ 3	1.4	709.2
37	$C_3H^+$	6.2	3162.3
38	$C_3H_0^+$	4.3	2183.6
38.5	$C_6 H_r^{+2+}$	1.0	494.4
39	$\tilde{C}_3 H_2^+$	5.8	2975.2
43	C7H <sup>++</sup>	0.5	253.5
48	C <sup>+</sup>	0.5	273.7
49	$C_{e}H^{++}$	0.5	267.6
49	$C_4 H^+$	1.7	891.4
49.5	$C_8 H_0^{++}$	1.5	761.6
50	$C_4 H^+$	4.7	2397.1
50.5	$C_{\circ}H^{++}$	1.2	635.4
51	C4H <sup>+</sup>	1.7	889.9
51.5	$C_{2}H^{++}$	0.8	409.4
55.5	C- H <sup>++</sup>	0.0	146.2
55	$C_{11}^{2}$	0.3	140.2
- 59	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub>	0.2	95.8
60	$C_{5}^{+++}$	0.7	373.9
60.5	$C_{10}H^{++}$	0.7	347.7
61 5	$C_{1}$	0.2	1504.5
60	$C_{10}II_{3}$	2.4	1724 7
60 E	$C_{5} H_{2}^{++}$	3.4	1134.1
62.5	C 10 <sup>H</sup> 5	1.0	784.0
03	$C_{5} H_{3}^{++}$	1.0	500.0
03.5	$C_{10}H_{7}^{+}$	1.0	530.6
64	C5H4	0.4	210.7
73	$C_{6}H'$	1.1	548.3
73.5	$C_{12}H_3^{-1}$	0.5	236.9
74	$C_{6}H_{2}^{+}$	2.3	1151.3
74.5	$C_{12}H_5$	0.7	361.9
75	$C_{6}H_{3}$	2.3	1173.2
75.5	$C_{12}H_{7}$	0.2	84.5
76	$C_{6}H_{4}^{+}$	3.4	1734.6
76	$C_{12}H_{8}^{++}$	1.0	493.8
76.5	$C_{12}H_{9}^{+}$	0.3	166.6
77	$C_6H_5^+$	0.4	228.2
84	$C_7^+$	0.5	257.3
84.5	$C_{14}H^{++}$	0.2	99.6
85	$C_7 H^+$	0.8	386.9
85.5	$C_{14}H_{3}^{++}$	0.3	174.0
86	$C_7H_2$	0.8	423.5
86.5	$C_{14}H_{5}$	0.5	263.9
87	$C_7H_3^+$	1.0	496.9
87.5	$C_{14}H_{7_{1}}^{++}$	0.1	44.6
88	$C_7H_4^+$	3.3	1662.5
88	$C_{14}H_{8}^{++}$	0.7	371.9
88.5	$C_{14}H_{9}^{++}$	0.2	100.7
89	$C_7H_5^+$	2.4	1224.2
97	$C_8H^+$	0.6	327.6
98	$C_8H_2^+$	0.5	274.8
99	$C_8H_3^+$	0.7	365.8
109	$C_9^+$	0.3	166.4
110	$C_9 H^+$	0.4	225.4
122	$C_{10}H_{2}^{+}$	0.3	153.8
139	$C_{11}H_{7}^{+}$	0.2	115.6
177	$C_{14}H_{0}^{+}$	0.2	95.5
89	$C_{14}H_{10}^{++}$	0.8	398.8
59.3	C <sub>14</sub> H <sup>+++</sup>	0.3	137.8
178	$C_{14}H_{10}^+$	0.2	100.0
	10		

<sup>a</sup> Partial Ion Yield: a razão entre a contagem de cada pico e a contagem total. <sup>b</sup> Relative Ion Yield: a razão entre a contagem de cada pico e a molécula mãe.

	Fragmentos	PIY (	%) por en	ergia (eV)
m/q	Atr.	275	310	2500
1	$H^+$	2.8	18.77	9.4
2		0.1	1.30	0.7
12	CH <sup>+</sup>	-	0.39	0.9
14	CH <sup>+</sup>	0.1	0.27	0.8
15	$CH^+$	1.0	3.81	2.3
24	$\frac{C^+}{C^+}$	-	-	0.6
25	$C_2H^+$	-	_	1.0
26	$C_2H_2^+$	1.1	3.68	4.3
27	$C_2H_2^{\ddagger}$	6.4	10.15	8.7
29	$C_2H_{\epsilon}^{+}$	-	0.78	-
36	C <sup>+</sup>	-	-	0.8
37-38	$C_3H_n^+$ , n=1,2	-	3.97	_
37	$C_3H^+$	0.8	-	5.0
38	$C_3H_2^+$	1.2	-	2.4
39	$C_3H_3^+$	5.5	9.39	8.5
43	$C_7 H_2^{++}$	-	-	0.3
43.5	$C_7 H_3^{\mp +}$	-	0.05	0.2
49-52	$C_4H^+$	7.8	11.93	11.7
55	$C_9H_n^{++}$ , n=2,3	-	0.57	0.3
56	$C_9H_4^{++}$	-	-	0.1
60	$C_5^+$	-	-	0.4
60.5	$C_{10}H^{++}$	-	-	0.5
61-64	$C_5H_n^+, n=1,2$	7.3	10.56	10.3
69	$C_{11}H_6^{++}$	-	-	0.2
69.5	$C_{11}H_{7}^{++}$	0.1	-	0.5
70	$C_{11}H_8^{++}$	-	0.11	0.1
73-77	$C_6H_n^+, n=1,2,3,4,5$	5.6	8.20	7.0
82	$C_{13}H_{8}^{++}$	0.2	-	-
82.5	$C_{13}H_{9}^{++}$	0.4	-	-
81-83	$C_{13}H_{n}^{++}$ , n=6,7,8,9,10,11	-	0.65	4.4
84-88	$C_7H_n^+$ , n=2,3	-	3.70	5.1
02 5	$C_7 H_n^{+}, n=2,3,4$	5.2	-	-
93.5	$C_{15}H_{7}^{++}$	-	-	0.4
94	$C_{15}H_8^+$	-	-	1.2
94.5	$C_{15}H_{9}$	0.7	-	1.4
95	$C_{15}H_{10}$	-	-	1.1
94-95	$C_{15}H_{10}$	-	0.50	-
95.5	$C_{15} \Pi_{11}$	1.0	-	1.2
90	$C_{15}$	1.0	1.01	0.4
98	$C_{\circ}H^+$	-	-	0.4
99	$C_{\circ}H^{+}$	_		0.6
109	$\frac{C^{+}}{C^{+}}$		_	0.0
110	$C_9$ $C_0 H^+$	-	-	0.2
111	$C_9H_2^+$	-	_	0.4
110. 111	$C_9H_{n}^{+}, n=2,3$	0.9	_	-
112	$C_9H_2^{+}$	-	-	0.1
113	$C_9H_4^3$	-	-	0.2
114	$C_9H_{\pi}^{\ddagger}$	-	-	0.1
114, 115	$C_9H_n^+$ , n=6,7	0.9	-	0.1
116	$C_9H_7^+$	-	-	0.1
122	$C_{10}H_{2}^{+}$	-	-	0.2
122, 123	$C_{10}H_n^{\ddagger}, n=2,3$	0.3	-	-
125-127	$C_{10}H_n^+$ , n=5,6,7	0.6	-	-
126	$C_{10}H_6^{+}$	-	-	0.3
137-140	$C_{11}H_n^+, n=5,6,7,8$	1.1	-	-
139	$C_{11}H_7^+$	-	-	0.5
149-154	$C_{12}H_n^+$ , n=5,6,7,8,9,10	1.7	0.91	-
150-153	$C_{12}H_7^+$	-	-	0.4
162-167	$C_{13}H_n^+, n=6,7,8,9,10,11$	4.5	-	-
164-166	$C_{13}H_n^+, n=8,9,10$	-	0.99	1.0
176	$C_{14}H_8^+$	0.5	-	-
189-190	$C_{15}H_{9}^{+}$	4.9	-	-
190	$C_{15}H_{10}^+$	-	-	0.1
191 - 192	$C_{15}H_{12}^+$	37.4	-	-
191	$C_{15}H_{11}^+$	-	-	0.2
192	$C_{15}H_{12}^+$	-	6.11	0.1

Tabela A.5 - Rendimento Iônico Parcial (PIY) da fragmentação de metil-antraceno na fase gasosa, devido à fótons com energia entre 275 e 2500 eV.

m/q	Molécula	$PIY^{a}$	$RIY^b$	m/q	Molécula	$PIY^{a}$	$RIY^b$
		%				%	
1	н+	11.4	5642	67.5	<sup>13</sup> CC1rH <sup>+++</sup>	0.1	69.7
2	н+	0.4	201.6	72	$C^{+}$	0.3	150
12	C <sup>+</sup>	1.3	634.7	73	$CeH^+$	1.1	538.5
12	CH <sup>+</sup>	1.0	473.4	73.5	$C_{12}H^{++}$	1.1	577.3
14	CH <sup>+</sup>	0.6	284.2	74	CeH <sup>+</sup>	1.6	781.1
15	$CH^{+}$	0.7	367.4	74.5	$C_{12}H^{++}$	1.3	635.6
24	C <sup>+</sup>	1.2	611.8	75	CeH <sup>+</sup>	1.5	758.6
25	$C_{2}H^{+}$	1	472.8	75.5	$C_{12}H^{++}$	0.4	201.6
26	$C_2H^+$	5.2	2576.7	76	CeH <sup>+</sup>	0.3	173.1
20	$C_2H_2$ $C_2H^+$	2.2	1092.7	76.5	$C_{12}H^{++}$	0.2	80.6
36	$\frac{C^{2}n_{3}}{C^{+}}$	1.7	832	84	C <sup>+</sup>	0.8	378
36.5	$C_{eH}^{3++}$	0.6	321.7	84.5	$C_7H^+$	0.0	200.5
37	C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	4.3	2118.3	85	$C_7H_3^+$	1.2	583.8
37.5	CeH <sup>++</sup>	0.8	391.5	85.5	$C_7H^+$	1	502.2
38	$C_{3}H_{2}^{+}$	2.2	1073.2	86	$C_7 H_2^4$	1.5	757.8
38.5	$C_6 H_{\tau}^{++}$	1	499.2	86.5	C <sub>14</sub> H <sup>++</sup>	0.7	370.4
39	$C_3H_{-}^{+}$	3.1	1512	87	$C_{14}H_{2}^{++}$	1.5	721.1
43	C7H <sup>++</sup>	0.2	115.6	87.5	$C_{14}H_{-}^{++}$	1.1	532.9
48	Cf	0.6	298.8	88	$C_{14}H_{0}^{++}$	1.6	790.5
48.5	$C_8 H^{4++}$	0.2	102.3	88.5	$^{13}CC_{13}H_{0}^{++}$	0.5	254.6
49	$\tilde{C}_4H^+$	2.3	1149.4	97	C <sub>8</sub> H <sup>+</sup>	0.3	156.7
49.5	$C_8H_2^{++}$	0.9	428.5	97.5	$C_{16}H_{2}^{++}$	0.4	184.1
50	$C_4 H_2^+$	4.8	2392.2	98	$C_8H_2^+$	0.7	332.6
50.5	$C_8H_5^{+++}$	0.3	169.6	98.5	$C_{16}H_{5}^{++}$	0.5	227
51	$C_4 H_2^+$	1.4	684.6	99	$C_{16}H_{e}^{++}$	0.8	404.2
51.5	$C_8H_7^{++}$	0.4	178.7	99.5	$C_{16}H_{7}^{++}$	0.8	416
54.5	$C_9H^{++}$	0.1	42.1	100	$C_{16}H_{8}^{++}$	4.5	2251.5
55	$C_9H_2^{++}$	0.2	108.8	100.5	$C_{16}H_{0}^{++}$	2	967.1
55.5	$C_9H_3^{\mp+}$	0.2	76.1	101.5	$^{13}CC_{15}H_{10}^{++}$	0.6	295.5
60	$C_5^{+}$	1.4	697.4	108	$C_{0}^{+}$	0.3	155.3
60.5	$C_{10}H^{++}$	0.6	308.6	109	$C_9H^+$	0.5	245.1
61	$C_5H^+$	2.9	1435.3	110	$C_9H_2^+$	0.9	445.9
61.5	$C_{10}H_{3}^{++}$	0.8	413.1	111	$C_9H_3^{\mp}$	0.4	197.8
62	$C_5H_2^+$	2.7	1322.7	121	$C_{10}H^{+}$	0.2	78.3
62.5	$C_{10}H_5^{++}$	1.8	878.1	122	$C_{10}H_{2}^{+}$	0.4	217.3
63	$C_5H_3^+$	1.3	620	123	$C_{10}H_{3}^{+}$	0.3	125.6
63.5	$C_{10}H_{7}^{++}$	0.5	231.9	200	$C_{16}H_{8}^{+}$	0.2	110.3
64	$C_5H_4^+$	0.2	89.8	201	$C_{16}H_{9}^{+}$	0.2	107.1
66	$C_{16}H_{6}^{+++}$	0.1	25.5	101	$C_{16}H_{10}^{++}$	3.6	1781.3
66.3	$C_{16}H_7^{+++}$	0.1	62.2	67.3	$C_{16}H_{10}^{+++}$	0.6	311.7
66.6	$C_{16}H_8^{+++}$	0.5	251.6	202	$C_{16}H_{10}^+$	0.2	100
67	$C_{16}H_{0}^{+++}$	0.4	202.5				

Tabela A.6 - PIY e RIY para a fragmentação de pireno na fase gasosa, devido à fótons de 2500  $\,$ eV

 $^{b}$   $^{a}$  Partial Ion Yield: a razão entre a contagem de cada pico e a contagem total.  $^{b}$  Relative Ion Yield: a razão entre a contagem de cada pico e a molécula mãe.

## ANEXO B - Resultados Observacionais

ANEXOS B - Tabelas referentes aos dados observacionais de L<br/>1157-B2, HH2H e HH2E

Molecule	Transition	ν	$E_u$	Telescope	$\mathbf{F}_{eff}$	$\eta_{\rm mb}$	$\int (T_{mb}.dV)$	V	$\Delta V$	$T_A$	$T_{mb}$	
		(GHz)	(K)				(K. km/s)	$(\rm km/s)$	$(\rm km/s)$	(K)	(K)	
HCO <sup>+</sup>	1 - 0	89.1885	4.3	IRAM	0.95	0.81	1.4	1.6	2.0	0.7	0.8	
	3 - 2	267.5576	25.7	IRAM	0.88	0.52	0.9	2.4	2.9	0.3	0.5	
$H^{13}CO^+$	1 - 0	86.7542	4.2	IRAM	0.95	0.81	0.08	2.8	2.0	0.04	0.05	
	3 - 2	260.2553	25.0	IRAM	0.89	0.53	0.06	4.2	5.6	0.01	0.02	
$HC^{17}O^+$	1 - 0	87.0575	4.2	IRAM	0.95	0.81	0.05	1.2	8.3	0.005	0.006	
	3 - 2	261.1649	25.1	IRAM	0.89	0.53	0.17	2.8	21.7	0.007	0.01	
$HC^{18}O^+$	1 - 0	85.1622	4.1	IRAM	0.95	0.81	0.004	2.8	0.8	< 0.004	< 0.005	
$HCS^+$	2 - 1	85.3478	6.1	IRAM	0.95	0.81	0.03	3.2	2.8	0.01	0.01	
NNH <sup>+</sup>	1 - 0	93.1718	4.5	IRAM	0.95	0.8	0.02	2.2	1.7	0.01	0.01	
		93.1761	4.5	IRAM	0.95	0.8	0.03	2.2	2.6	0.009	0.01	
		93.1737	4.5	IRAM	0.95	0.8	0.03	2.2	1.5	0.02	0.03	

Tabela B.1 - L1157-B2

		$\mathbf{T}_{mb}$	(K)	0.5		0.6		0.6	0.3	0.07			3.2		4.5													
		$\mathrm{T}_A$	(K)	0.4		0.4		0.3	0.1	0.06			2.7		3.7													
	ng	$\Delta$ V	(km/s)	12.4		10.7		10.2	8.6	3.1			6.2		5.4													
	Wi	Λ	(km/s)	10.6		13.5		14.8	14.4	7.9			9.5		9.9													
		$\int (T_{mb.dV})$	(K  km/s)	5.6		4.9		3.6	1.3	0.2			17.8		21.3													
		$\mathbf{T}_{mb}$	(K)	1.7	1.3	1.6	1.1	1.2	0.7	0.3	0.2	0.2	12.4	12.2	9.8	15.3	5.3	6.3	7.0	8.8	0.2	0.2	0.7	1.0	1.0	1.5	0.3	0.5
		$\mathrm{T}_A$	(K)	1.4	1.3	1.2	0.8	0.7	0.3	0.3	0.2	0.1	10.6	12.2	7.3	11.4	4.4	5.2	4.6	5.8	0.2	0.1	0.6	0.8	0.6	1.0	0.3	0.4
	е	ΔV	(km/s)	1.3	3.1	1.0	2.5	0.7	1.2	0.8	0.4	0.8	1.7	1.7	1.7	1.6	0.9	2.2	0.8	2.2	1.6	1.5	0.8	1.6	0.6	1.9	0.9	1.5
	Cor	Λ	(km/s)	6.3	8.4	6.3	8.6	6.2	6.5	6.4	6.2	6.3	6.5	9.6	6.3	9.6	6.4	8.4	6.3	8.6	8.5	6.0	6.4	8.3	6.3	8.4	6.3	6.3
		$\int (T_{mb.dV})$	(K  km/s)	1.9	4.3	1.3	2.2	0.6	0.3	0.2	0.07	0.1	18.9	21.5	13.2	18.8	4.1	12.3	3.7	13.6	0.2	0.2	0.5	1.4	0.4	2.0	0.3	0.7
	$\eta_{mb}$			0.81		0.68		0.52	0.31	0.81	0.69	0.62	0.81		0.68		0.78		0.61		0.78	0.78	0.78	0.78	0.61	0.61	0.78	0.81
	$F_{eff}$			0.95		0.92		0.88	0.78	0.95	0.92	0.93	0.95		0.92		0.94		0.93		0.94	0.94	0.94	0.94	0.93	0.93	0.94	0.95
	Telescope			IRAM		IRAM		IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM		IRAM		IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM		IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM
	$\mathbf{E}_{u}$	(K)		4.3		12.8		25.7	42.8	4.2	12.5	20.7	5.5		16.6		5.3		15.9		5.4	5.4	5.3		15.8		5.4	4.3
	V	(GHz)		89.1885		178.3751		267.5576	356.7342	86.7542	173.5070	216.1135	115.2712		230.5380		110.2014		220.3987		112.3588	112.3600	109.7822		219.5604		113.4910	88.6318
5.49, DE: -06:47:16.6, offsets: 0 0	Transition			1 - 0		2-1		3-2	4 - 3	1 - 0	2-1	3-2	1 - 0		2-1		1-0		2 - 1		$12 - 0_3$	$1_{3}-0_{3}$	1-0		2-1		$1 - 0 J = 3/2 \cdot 1/2 F = 5/2 \cdot 3/2$	1 - 0 F = 2? 1
RA: 05:36:25	Molecule			$HCO^+$						$H^{13}CO^+$		DCO <sup>+</sup>	CO				$^{13}CO$				$C^{17}O$		$C^{18}O$				CN, v=0,1	HCN

- HH2H	
B.2 -	
Tabela	

H12E

RA: 05:36:26.43, DE: -06:47:14.7, offsets: 0 -13

Ξ	
Т	
က့	
р	
പ	
e	
q,	
Ĥ	

1		1				1			I	I.		1	I.	1	1	ī
	$\mathbf{T}_{mb}$	(K)	0.5	0.5	1						3.3		0.6			
	$\mathbf{T}_A$	(K)	0.4	0.4	,						2.2		0.4			
ng	ΔV	(km/s)	11.1	2.1	'						3.3		3.5			
Wi	Ν	(km/s)	8.6	10.1	'	,					8.1		7.5			
	$\int (\mathrm{T}_{mb}\mathrm{.dV})$	(K  km/s)	5.7	1.1							11.9		1.5			
	$\mathbf{T}_{mb}$	(K)	4.0	3.5	5.2	0.8	0.8	0.4	0.08	1.3	9.8	0.4	2.8	1.	0.04	000
	$\mathbf{T}_A$	(K)	3.5	2.6	2.1	0.7	0.6	0.3	0.07	0.9	6.4	0.2	1.9	0.9	0.04	н С
re	ΔV	(km/s)	2.4	1.2	1.6	1.6	1.0	0.8	0.8	0.7	1.2	1.5	0.7	2.6	2.7	- -
Co	>	(km/s)	6.9	6.2	6.8	6.8	6.7	6.7	6.6	6.6	6.3	6.7	6.4	13.7	13.8	0 0
	$\int (T_{mb.dV})$	(K, km/s)	10.3	4.7	9.1	1.4	0.9	0.4	0.07	0.9	13	0.7	2.2	2.8	0.1	
$\eta_{mb}$			0.81	0.69	0.31	0.81	0.69	0.53	0.81	0.62	0.61	0.36	0.61	0.81	0.81	010
$F_{eff}$			0.95	0.92	0.78	0.95	0.92	0.89	0.95	0.93	0.93	0.82	0.93	0.95	0.95	0.01
Telescope			IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	IRAM	TDAAF
$\mathbf{E}_{u}$	$(\mathbf{K})$		4.3	12.8	42.8	4.2	12.5	25.0	4.1	20.7	15.9	32.4	15.8	4.3	4.1	0 00
7	(GHz)		89.1885	178.3751	356.7342	86.7542	173.5070	260.2553	85.1622	216.1135	220.3987	337.0611	219.5604	88.6318	86.3402	070 E117
Transition			1 - 0	2-1	4-3 *	1 - 0	2-1	3-2	1-0	3 - 2	2-1	3-2	2-1	1 - 0	1 - 0	с с
Molecule			HCO <sup>+</sup>			$H^{13}CO^+$			$HC^{18}O^+$	DCO <sup>+</sup>	13CO	C <sup>17</sup> O	$C^{18}O$	HCN	H <sup>13</sup> CN	NINTEL I

ANEXOS C - Artigo Tolueno (Aceito para publicação no Astrophysical Journal em 12/2015)

### Single and Double Photoionization and Photodissociation of Toluene by Soft X-rays in Circumstellar Environment

T. Monfredini<sup>1</sup>, F. Fantuzzi<sup>2</sup>, M. A. C. Nascimento<sup>2</sup>, W. Wolff<sup>3</sup>, and H. M. Boechat-Roberty<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Observatório do Valongo, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ladeira Pedro Antonio, 43, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>3</sup>Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Rio de Janeiro, Brazil

\*Email: heloisa@astro.ufrj.br; Tel: +55 21 2263 0685 r.216

#### ABSTRACT

The formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their methyl derivatives occurs mainly in the dust shells of asymptotic giant branch (AGB) stars. The bands at 3.3 and 3.4  $\mu$ m, observed in infrared emission spectra of several objects, are attributed C-H vibrational modes in aromatic and aliphatic structures, respectively. In general, the feature at 3.3  $\mu$ m is more intense than the 3.4  $\mu$ m. Photoionization and photodissociation processes of toluene, the precursor of methylated PAHs, were studied using synchrotron radiation at soft X-ray energies around the carbon K edge with timeof-flight mass spectrometry. Partial ion yields of a large number of ionic fragments were extracted from single and 2D-spectra, where electron-ion coincidences have revealed the doubly charged parent-molecule and several doubly charged fragments containing seven carbon atoms with considerable abundance. Ab initio calculations based on density functional theory were performed to elucidate the chemical structure of these stable dicationic species. The survival of the dications subjected to hard inner shell ionization suggests that they could be observed in the interstellar medium, especially in regions where PAHs are detected. The ionization and destruction of toluene induced by X-rays were examined in the T Dra conditions, a carbon-rich AGB star. In this context, a minimum photodissociation radius and the half-life of toluene subjected to the incidence of the soft X-ray flux emitted from a companion white dwarf star were determined.

Subject headings: astrochemistry — molecular data — methods: laboratory — ISM: molecules — X-rays: stars

# -2 -

#### 1. Introduction

Toluene (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), or methyl-benzene, is the simplest alkyl-substituted benzene derivative, in which a methyl group replaces one of the hydrogen atoms of the benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) molecule. Although these species have not yet been detected in the interstellar medium, its protonated version (C<sub>7</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) has a spectral signature that matches reasonably with the unidentified interstellar infrared emission band near 6.2  $\mu$ m (Douberly et al. 2008). Moreover, the mechanisms of formation and the role of the molecule in astrophysical environments and in the combustion chemistry have attracted considerable attention in the last years (Dagaut et al. 2002; Imanaka & Smith 2007; Silva et al. 2007; Dangi et al. 2013).

Toluene was firstly identified as one of the major constituents of the Murchison and Allende meteorites (Studier et al. 1972). A catalytic combination of CO, H<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> on the surface of dust grains - a process known as Fischer-Tropsch-type reaction - is attributed as the main formation route of toluene and the meteorite organic matter (Studier et al. 1972). Toluene is also considered a critical building block for the formation of methyl-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Thomas & Wornat 2008; Ricks et al. 2009), which has been proposed as the carriers of the 3.4  $\mu$ m emission in astrophysical environments. It is well known that the formation of PAHs and their methyl derivatives occurs mainly in the dust shells of asymptotic giant branch (AGB) stars, which after the ejection of its carbon-rich envelope into the interstellar medium become protoplanetary nebulae (Cherchneff et al. 1992). In fact, the infrared emission features that prevail over the spectra of most galactic and extragalactic sources are carried by these molecules (Tielens 2008).

Concerning the astrophysical synthesis of methylated benzene, different routes of formation are proposed in the literature, but yet no consensus was reached. Tokmakov et al. (1999), combining experimental measurements and theoretical methods, investigated the reaction of the phenyl radical  $(C_6H_5)$  with methane, and concluded that this route does not lead preferentially to toluene, but mainly to benzene and CH<sub>3</sub>. More recently, (Dangi et al. 2013) showed that the gas phase synthesis of toluene from the ethynyl radical  $(C_2H)$  with isoprene (2-methyl-1,3-butadiene,  $C_5H_8$ ) - two neutral, non-cyclic precursors - has no entrance barrier and all the transition states have energy lower than the separated reactants. Consequently, it is a viable reaction pathway in low-temperature environments, such as the cold molecular cloud TMC-1. Another possible route of formation of interstellar toluene is the reaction of o-benzyne  $(C_6H_4)$  with methane, but to the best of our knowledge this reaction was neither experimentally nor theoretically studied.

Ziegler et al. (2005) proposed that the formation process of toluene in the gas-phase could take place in the warm layers of the circumstellar envelope of AGB stars, involving the reaction of benzyl with H and l-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> with C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>. The object T Dra is a carbon-rich AGB star associated with FUV and X-ray emission. The origin of the X-ray emission in the environment of the star, however, is still a matter of debate. It was proposed that the presence of a white dwarf as a companion, in a binary system, could be responsible for the observable X-ray flux (Sahai et al. 2008; Ramstedt et al. 2012). However, more observations are necessary to constrain the intensity and periodicity of these events in T Dra and other AGB stars, as well as the role in its inner shell. Nevertheless, the presence of a companion star should not be considered surprising, since it has been proposed for well-studied evolved stars, such as IRC +10216 and the pre-planetary nebula CRL 618 (Velzquez et al. 2014; Cernicharo et al. 2015; Kim et al. 2015).

The present work obtained experimental and theoretical information about the photoionization and photodissociation processes of toluene upon interaction with soft X-ray photons at energies in the vicinity of the carbon K shell. Particular attention was given to the analysis of doubly charged species, inasmuch as the presence of multiply-charged PAHs in the interstellar medium has been proposed (Rosi et al. 2004; Malloci et al. 2007). Since the chemistry of circumstellar regions is strongly affected by X-rays photons associated with high velocity winds and with shocked gas in a binary companion, the investigation of the photo-interaction is of great interest for unravelling the behavior of molecules in these environments. Here, the emphasis is placed on the environment of the AGB stellar object T Dra, and the spotlight of the work is directed to determine the ionization, destruction, and the half-life of toluene under the observed astrophysical conditions of the star. We expect that our results will open a discussion towards the presence of ion-molecule reactions and the structure of molecules in different charged states in the circumstellar envelope of AGB stars.

In the following section, we briefly present the experimental and theoretical methods used in this work. Section 3 contains the results and discussion. In the last section, final remarks and conclusions are presented.

#### 2. Methodology

The measurements were performed at the Brazilian Synchrotron Light Source Laboratory (LNLS) using soft X-rays photons selected from the Spherical Grating Mono-chromator (SGM) at energies around the C1s resonance (280-320 eV). The experimental set-up has been described in detail elsewhere (Boechat-Roberty et al. 2005). Briefly, soft X-ray photons, at a rate of  $10^{12}$  photons s<sup>-1</sup>, perpendicularly intersect the gas sample inside a high vacuum chamber. The photons absorbed by the molecules produce the excitation and ionization of electrons from inner shell, causing a molecular instability that can lead to the dissociation, producing several ionized fragments. The base pressure in the vacuum chamber was maintained in the  $10^{-8}$  Torr range, while during operation the chamber pressure was raised up to  $10^{-6}$  Torr. The gas needle was kept at ground potential. The emerging photon beam was recorded by a light sensitive diode. The sample was purchased commercially from Sigma-Aldrich with purity better than 99.5%. No further purification was used except for degassing the liquid sample by multiple freeze-pump-thaw cycles before admitting the vapor into the chamber. Since toluene possesses a high vapor pressure, there was no need to heat the liquid sample, avoiding degradation.

The photoelectrons (PE) and photoions (PI) produced by the interaction with the photon beam

were extracted by a static electric field of 450 V/cm. The ionized fragments were accelerated and focused by a two-stage electric field into a field free drift tube 297 mm long and detected by microchannel plate detector in a chevron configuration. The ionic species were mass-to-charge (m/z) analyzed by a time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS), and produced the stop signals delivered to a time-to-digital converter (TDC). The photoelectrons were directed into the opposite direction towards a micro-channel plate detector. The TDC was started by one of the collected electrons. Standard time-of-flight spectra were obtained using the correlation between one photoelectron and a photoion in coincidence (PEPICO). In addition to the PEPICO spectra, two-dimensional coincidence mass spectra (PE2PICO: Photo-Electron Photo-ion Photo-ion Coincidence) were simultaneously obtained. In this case, the ion pairs resulted from the multiple ionization events, mostly associated with the Auger-like process, that after decay break into at least two ionic and neutral species. Only about 0.6% of all coincidence signals were sorted in the PE2PICO spectra, reflecting that the majority of the contribution was correlated to single coincidence events.

In order to extract astrochemical informations it is essential to obtain the absolute ionization and fragmentation cross sections. The data reduction procedure included subtraction of a linear background and the false coincidences coming from aborted double and triple ionization events (Simon et al. 2001). Then, contributions of all cationic fragments were summed up and normalized to the photoabsorption cross sections measured by Ishii & Hitchcock (1987). Assuming a negligible fluorescence yield due to the low carbon atomic number (Chen et al. 1981) and an ionic fragment production in the present photon energy range, it is possible to consider that all absorbed photons lead to cation formation. Inner shell photoabsorption and the subsequent photoionization process may produce instabilities on the molecular structure (nuclear rearrangements), producing a transient molecule that breaks down following different dissociation pathways. Mass-spectra of toluene were obtained around the energy of the resonance C1s  $\rightarrow \pi^*$  (Hitchcock & Mancini 1994) between 277.9 and 302.7 eV.

Density functional calculations were performed to elucidate the most stable molecular structures of the doubly ionized species obtained in the X-rays photodissociation measurements. These ions are of type  $C_7H_n^{++}$ , n=2-8. Around 70 initial geometries for each dication were optimized at the M06-2X/cc-pVTZ(-f) level (Zhao & Truhlar 2008). Frequency calculations and thermodynamic analysis were performed for the 15 most stable structures of each species, and more than 100 different minimum structures were characterized. Considering this large number, the structural and thermodynamic aspects were discussed solely on the basis of the most stable  $C_7H_n^{++}$  species, at the mentioned level of theory. The low-lying isomers of each  $C_7H_n^{++}$  dication will be discussed in a future work. Moreover, the thermodynamics of several dissociation pathways of the dications by Coulombic decay were evaluated, and compared to the estimated coincidence of the monocation products from the PE2PICO analysis. All calculations were performed with the Jaguar 7.9 program.

The radiative flux model of T Dra was constructed by using the numerical simulations of wind accretion in symbiotic binary systems developed by Val-Borro et al. (2009). The authors estimated



Fig. 1.— Time-of-flight mass spectrum of toluene after exposition to X-ray at 285.1 eV.

an X-ray luminosity due to mass accretion of the wind of an AGB star onto a small companion (R=0.02 R<sub> $\odot$ </sub>), between distances of 16 to 70 AU, in the range between  $3 \times 10^{30}$  and  $3 \times 10^{32}$  erg s<sup>-1</sup>. This scenario was applied to obtain the photoionization and photodissociation rates of toluene, as well as the photoproduction of dications, as functions of the distance from the AGB star.

#### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Experimental results

Figure 1 shows the mass spectra of toluene at the C1s resonance energy (285.1 eV). Besides the  $C_7$  group (84 to 93 amu), the following ionic groups were identified, due to carbon atom loss: methyl (12 to 16 amu),  $C_2$  (24 to 28 amu),  $C_3$  (36 to 41 amu),  $C_4$  (48 to 53 amu),  $C_5$  (60 to 66 amu), and  $C_6$  (73 to 78 amu). Moreover, the appearance of fractional m/z from 42 to 47 amu suggests that doubly ionized molecules from the  $C_7$  group were also produced. The region of the spectra corresponding to the double ionized molecules from the C7 group, of special interest in this work, is enhanced in Figure 1, and the fragment-ions assignments highlighted. It should be mentioned that such a full sequence of doubly ionized molecules is not usually encountered and easily identified in homo and



Fig. 1.— Time-of-flight mass spectrum of toluene after exposition to X-ray at 285.1 eV.

an X-ray luminosity due to mass accretion of the wind of an AGB star onto a small companion (R=0.02 R<sub> $\odot$ </sub>), between distances of 16 to 70 AU, in the range between  $3 \times 10^{30}$  and  $3 \times 10^{32}$  erg s<sup>-1</sup>. This scenario was applied to obtain the photoionization and photodissociation rates of toluene, as well as the photoproduction of dications, as functions of the distance from the AGB star.

#### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Experimental results

Figure 1 shows the mass spectra of toluene at the C1s resonance energy (285.1 eV). Besides the  $C_7$  group (84 to 93 amu), the following ionic groups were identified, due to carbon atom loss: methyl (12 to 16 amu),  $C_2$  (24 to 28 amu),  $C_3$  (36 to 41 amu),  $C_4$  (48 to 53 amu),  $C_5$  (60 to 66 amu), and  $C_6$  (73 to 78 amu). Moreover, the appearance of fractional m/z from 42 to 47 amu suggests that doubly ionized molecules from the  $C_7$  group were also produced. The region of the spectra corresponding to the double ionized molecules from the C7 group, of special interest in this work, is enhanced in Figure 1, and the fragment-ions assignments highlighted. It should be mentioned that such a full sequence of doubly ionized molecules is not usually encountered and easily identified in homo and

heterocyclic ring molecules. Small features at masses (m/z) 20, 38.5 and 39.5, corresponding to the ions  $C_3H_4^{++}$ ,  $C_6H_3^{++}$  and  $C_6H_5^{++}$ , were also identified. Small doubly charged molecules, in general, are metastable: charge separation may occur and the fragments are accelerated by their mutual repulsive character (Coulomb explosion). It is well established, however, that aromatic molecules resist Coulomb explosion better than other molecules (Burdick et al. 1986).

Even though the discrimination of doubly charged ions in mass spectra can be difficult or even impossible, they are very easily identified in the mass spectra of toluene. Shaw et al (1998) reported the appearance of the ion  $C_7H_8^{++}$  with ionization by photons of energy 23.8 eV. The peaks of the double ionized fragments in our mass-spectra present a narrower profile than those for small single ionized fragments, which reflects the thermal energy of the ions. Doubly ionized peaks of  $C_7H_n^{++}$ , with n = 2-8, were also produced from the fragmentation of toluene with the impact of 100 eV electrons (Gluch et al. 2005)

As shown by Bakes et al. (2001) in a model under interstellar conditions, the infrared emission from PAH molecules depend on their charge state and temperature distribution function. The production of doubly charged ions from PAHs with more than 24 carbon atoms may be dominant for a  $G_0/n_e$  ratio larger than  $10^3$  cm<sup>-3</sup>. It also changes the ionization degree of the cloud. In environments with some contribution of soft X-rays, these dications can be produced by the absorption of photons of energy around the C1s edge, followed by Auger process of both neutral (emitting two electrons) and cationic molecules (emitting just one electron). Reitsma et al. (2015) studied the production and stability of dications of coronene from X-ray photon interaction with cations. This may be an important route to produce dications, but it still lacks the rate production of doubly charged ions from neutral PAHs, since part of them is destroyed by photoionization. Rosi et al. (2004) investigated theoretically the stability, structure and fragmentation routes of  $C_6H_6^{++}$ . Toluene is considered a small molecule, which shows experimental and theoretical advantages to investigate dication stability and production from the neutral parent.

As some peak contribution of fragment-ions are superposed, multiple gaussian function profiles were fitted to the peaks in order to extract the partial ion yield (PIY) of each fragment-ion. The PIY of a fragment-ion i was obtained as follows:

$$PIY_i = \left(\frac{A_i^+}{A_t^+}\right) \times 100\% \pm \Delta PIY_i \tag{1}$$

$$\Delta PIY_i = PIY_i \times \sqrt{\left(\frac{\Delta A_i}{A_i^+}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_t}{A_t^+}\right)^2} \tag{2}$$

where  $A_i^+$  is the area of the gaussian profile fitted for the fragment-ion peak *i*, and  $A_t^+$  is the total area of the PEPICO spectrum. The estimated determination,  $\Delta PIY_i$ , reflects the uncertainty in the area  $\Delta A_i$  of each peak, and  $\Delta A_t$  is the sum of these uncertainties. The uncertainties of the partial yields are estimated around 10%. The PIYs for all the spectra are listed in Table 1. For the

Fra	gments	PIY (%) per energy (eV)				
m/z	Attr.	277.9	285.1	286.6	289.1	302.7
1	$H^+$	6.8	7.9	8.8	10.2	11.6
13	$\mathrm{CH}^+$	1.5	1.5	1.5	1.6	1.8
14	$CH_2^+$	1.3	1.6	1.6	1.8	2.5
15	$CH_3^+$	2.4	2.2	2.1	2.3	3.7
24	$C_2^+$	1.4	1.9	1.7	2.0	2.3
25	$C_2H^+$	1.1	1.4	1.5	1.6	2.4
26	$C_2H_2^+$	4.9	5.3	5.5	5.9	7.2
27	$C_2H_3^+$	4.8	4.7	4.9	4.5	7.0
36	$C_3^+$	1.2	2.1	1.8	2.8	2.5
37	$C_3H^+$	3.8	4.4	5.5	5.0	5.9
38	$C_3H_2^+$	3.5	4.1	4.2	5.2	4.8
39	$C_3H_3^+$	8.0	8.0	7.9	7.2	7.4
43	$C_7H_2^{++}$	0.4	0.5	0.5	0.5	0.7
43.5	$\mathrm{C_7H_3^{++}}$	0.05	0.1	0.1	0.1	0.15
44	$\mathrm{C_7H_4^{++}}$	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1
44.5	$C_7H_5^{++}$	0.04	0.04	0.06	0.04	0.05
45	$C_7H_6^{++}$	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5
45.5	$\mathrm{C_7H_7^{++}}$	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
46	$C_7H_8^{++}$	0.9	0.5	0.6	0.5	0.7
48	$C_4^+$	0.8	0.9	1.1	1.6	1.6
49	$\rm C_4H^+$	1.7	2.6	2.5	3.1	3.2
50	$C_4H_2^+$	5.2	5.8	5.9	5.5	5.2
51	$C_4H_3^+$	4.3	4.7	4.6	5.1	5.5
52	$C_4H_4^+$	1.6	1.6	1.4	0.7	0.6
61	$C_5H^+$	1.2	1.9	2.2	3.1	2.0
62	$C_5H_2^+$	2.4	3.6	3.6	3.7	2.7
63	$C_5H_3^+$	3.9	4.5	4.6	4.9	4.2
64	$C_5H_4^+$	1.8	1.7	1.7	1.0	0.41
65	$C_5H_5^+$	3.2	2.7	2.3	1.8	1.2
91	$\mathrm{C_7H_7^+}$	10.6	5.8	5.3	3.3	1.4
92	$\mathrm{C_7H_8^+}$	7.8	3.8	3.6	2.5	1.1

Table 1: Partial Ion Yield (PIY) for the fragmentation of toluene in the gas phase, due to photons with energies around the C1s resonance.

– 7 –

monocations, only fragments with PIY greater than 1% are shown. Based on the partial yields it can be concluded that the photodissociation of toluene leads preferentially to  $C_3H_3^+$ ,  $C_3H_2^+$ ,  $C_4H_2^+$ ,  $C_4H_3^+$ ,  $C_5H_3^+$ ,  $C_2H_2^+$ ,  $C_2H_3^+$ , and  $C_7H_7^+$ . For the doubly ionized  $C_7H_n^{++}$  molecules, the total PIY contribution is of 1.8-2.6%, between 277 eV and 302.7 eV. The most stable doubly charged ion is the parent molecule,  $C_7H_8^{++}$ , followed by  $C_7H_2^{++}$  and  $C_7H_6^{++}$ , *i.e.* closed-shell species with an even number of hydrogen atoms. The most produced dication with odd number of hydrogen is  $C_7H_7^{++}$ , followed by  $C_7H_3^{++}$ .

The absolute cross section determination is described elsewhere (Boechat-Roberty et al. 2005). Briefly, the non-dissociative single ionization (photoionization) cross section  $\sigma_{ph-i}$  and the disso-

Table 2: Values of non-dissociative single  $(\sigma_{ph-i})$  and double  $(\sigma_{ph-ii})$  photoionization cross sections; dissociative ionization (photodissociation) cross section  $(\sigma_{ph-d})$ ; the and cross section of dications production  $(\sigma_{++})$  of toluene around C1s edge. The photoabsorption cross section  $(\sigma_{ph-abs})$  from Ishii & Hitchcock (1987) is also shown.

Energy (eV)	Cross Sections $(cm^2)$						
	$\sigma_{ph-abs}$	$\sigma_{ph-i}$	$\sigma_{ph-d}$	$\sigma_{ph-ii}$	$\sigma_{++}$		
Toluene							
277.9	$6.2 \times 10^{-20}$	$4.8 \times 10^{-21}$	$5.7 \times 10^{-20}$	$5.7 \times 10^{-22}$	$1.3 \times 10^{-21}$		
285.1	$1.9{ imes}10^{-17}$	$7.3 \times 10^{-19}$	$1.8 \times 10^{-17}$	$9.6 \times 10^{-20}$	$3.6{\times}10^{-19}$		
286.6	$1.8{\times}10^{-18}$	$6.4 \times 10^{-20}$	$1.7{\times}10^{-18}$	$9.9 \times 10^{-21}$	$3.5 \times 10^{-20}$		
289.1	$7.3 \times 10^{-18}$	$1.8 \times 10^{-19}$	$7.1 \times 10^{-18}$	$3.4 \times 10^{-20}$	$1.3 \times 10^{-19}$		
302.7	$9.5{\times}10^{-18}$	$1.0 \times 10^{-19}$	$9.4 \times 10^{-18}$	$7.0 \times 10^{-20}$	$2.4 \times 10^{-19}$		
Benzene (Boechat-Roberty et al. 2009)							
285.1	$4.2{\times}10^{-18}$	$1.7{\times}10^{-19}$	$3.7{\times}10^{-18}$	-	-		

ciative single ionization (photodissociation) cross section  $\sigma_{ph-d}$  of toluene were determined by:

$$\sigma_{ph-i} = \sigma_{ph-abs} \frac{PIY_{C_7H_8^+}}{100} \tag{3}$$

and

$$\sigma_{ph-d} = \sigma_{ph-abs} \left( 1 - \frac{PIY_{C_7H_8^+}}{100} \right) \tag{4}$$

where  $\sigma^{ph-abs}$  is the photoabsorption cross section (Ishii & Hitchcock 1987).

The double photoionization cross-section of toluene,  $\sigma_{ph-ii}$ , and the cross-section of dications production,  $\sigma_{++}$ , were obtained as follows:

$$\sigma_{ph-ii} = \sigma_{ph-abs} \frac{PIY_{C_7H_8^{++}}}{100}$$
(5)

and

$$\sigma_{++} = \sigma_{ph-abs} \frac{\sum_{n=2}^{8} PIY_{C_7H_n^{++}}}{100} \tag{6}$$

The photoabsorption, photoionization and photodissociation cross sections of toluene at the C1s edge are listed in Table 2. The photoabsorption cross section of toluene at the C1s resonance energy is  $1.9 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>, almost 5 times higher than that of benzene. This higher value gives rise to higher photoionization and photodissociation cross sections for the molecule, and could be responsible for the higher production of doubly charged species of toluene, when compared to benzene.



– 9 –

Fig. 2.— Global minimum structures for the  $C_7H_n^{++}$  species, n=2-8, at the M06-2X/cc-pVTZ(-f) level.

#### 3.2. Theoretical Results

Figure 2 shows the most stable structures for each  $C_7H_n^{++}$  species, with n varying from 2 to 8. It is worth mentioning that, although some of the dications were already studied from the theoretical point of view, to the best of our knowledge no comprehensive study concerning their structures and relative stabilities has been presented. The most stable  $C_7H_2^{++}$  isomer is the all-linear heptatriynylidene dication (1), a doubly charged polyyne species. Although several neutral and anionic polyynes have been detected in interstellar clouds, such as  $C_6H$  and  $C_6H_2$  (Ziurys 2006),  $C_6H^-$  (McCarthy et al. 2006), HC<sub>6</sub>CN (Nguyen-Q-Rieu et al. 1984),  $C_8H$  (Cernicharo & Guélin 1996),  $C_8H^-$  (Brünken et al. 2007), and HC<sub>10</sub>CN (Bell et al. 1997), no dicationic analogue has been detected so far. Polyynes were also suggested to be present in interstellar sources attached as substituents on PAHs (Duley & Hu 2009). The most stable  $C_7H_3^{++}$  isomer, on the other hand, is the butadiynylcyclopropenyl dication (2), a planar hydrocarbon species containing a linear polyyne attached to a three-membered ring.

Table 3: Electronic energy corrected by ZPE ( $\Delta E_0$ ) of selected dissociation pathways, compared to the estimated coincidence from PE2PICO spectra. Energy values are in kcal mol<sup>-1</sup>; yields are in %.

– 10 –

Dication	Dissociation Pathway	$\Delta E_0$ (Yield)
$\mathrm{C_7H}_5^{++}$	$C_3H_3^+ + C_4H_2^+$	-34.9(4.06)
$\mathrm{C_7H_7^{++}}$	$C_3H_3^+ + C_4H_4^+$	-31.1(2.09)
$\mathrm{C_7H}_6^{++}$	$C_3H_3^+ + C_4H_3^+$	-23.3(3.91)
$\mathrm{C_7H}_5^{++}$	$\mathrm{C_2H_2^+} + \mathrm{C_5H_3^+}$	-11.4(3.16)
$\mathrm{C_7H}_8^{++}$	$C_2H_3^+ + C_5H_5^+$	-4.6(1.86)
$\mathrm{C_7H}_5^{++}$	$C_3H_2^+ + C_4H_3^+$	-3.8(3.56)
$\mathrm{C_7H}_6^{++}$	$C_2H_3^+ + C_5H_3^+$	-3.7(4.47)
$\mathrm{C_7H}_8^{++}$	$\mathrm{CH}_3^+ + \mathrm{C}_6\mathrm{H}_5^+$	2.7(1.05)
$\mathrm{C_7H}_5^{++}$	$C_2H_3^+ + C_5H_2^+$	8.6(1.41)
$\mathrm{C_7H_7^{++}}$	$C_2H_3^+ + C_5H_4^+$	18.1 (1.00)
$\mathrm{C_7H_7^{++}}$	$\mathrm{CH}_3^+ + \mathrm{C}_6\mathrm{H}_4^+$	24.6(1.05)
$\mathrm{C_7H_4^{++}}$	$C_3H_2^+ + C_4H_2^+$	25.2(4.88)
$\mathrm{C_7H_4^{++}}$	$\mathrm{C_2H_2^+} + \mathrm{C_5H_2^+}$	41.5(2.67)
$\mathrm{C_7H_3^{++}}$	$\mathrm{C_3H^+} + \mathrm{C_4H_2^+}$	45.2(2.71)
$\mathrm{C_7H_3^{++}}$	$\mathrm{C_2H_2^+} + \mathrm{C_5H^+}$	48.9(2.00)
$\mathrm{C_7H}_3^{++}$	$\mathrm{C_3H_2^+} + \mathrm{C_4H^+}$	68.2(1.45)
$\mathrm{C_7H_2^{++}}$	$\mathrm{C_3H^+} + \mathrm{C_4H^+}$	93.5(1.73)

For  $C_7H_4^{++}$ , a structure containing a planar tetracoordinate carbon (ptC, **3b**) is only 0.5 kcal mol<sup>-1</sup> higher in energy than the cyclic **3a** structure. At this level of calculation, it is not possible to discriminate which of the two structures is the ground state for the  $C_7H_4^{++}$  system. This problem will be addressed in a future study dealing with the low-lying isomers of the  $C_7H_n^{++}$  dications.

For  $C_7H_6^{++}$ , the ground state structure is usually attributed in the literature to that of the cycloheptatrienylidene dication (Roithová et al. 2009). However, a previously non-reported methylbiscyclopropenyl structure (5) was predicted in this work as the global minimum for the system. Its energy is 6.5 kcal mol<sup>-1</sup> smaller than the usual seven-membered ring. Finally, for the the parent dication  $C_7H_8^{++}$ , the meta-protonated benzyl cation (7) is the most stable structure, highlighting the loss of structural integrity from neutral toluene, in agreement with previous works (Roithová et al. 2006).

The thermodynamics of selected dissociation pathways by Coulombic decay from  $C_7 H_n^{++}$  dications was also studied. The dissociation pathways were chosen from the PE2PICO analysis, and their experimental yields were compared to the variation of electronic energy corrected by zero



- 11 -

Fig. 3.— Sketch of the geometry adopted.  $M_A$  is the AGB star and  $M_B$  your companion. The X-ray flux towards the AGB star is given by  $r_2$  and the distance from the AGB star is given by  $r_1$ . The distance between the stars is given by  $d = r_1 + r_2 \sim 45$  AU. This distance is the result of a X-ray flux passing through a column density of  $4 \times 10^{21}$  cm<sup>-2</sup> in the direction to the observer.

point energy (ZPE). From this analysis, the viability of the pathways proposed by the experiments was evaluated.

Table 3 shows the ZPE corrected electronic energy ( $\Delta E_0$ ) of selected dissociation pathways in comparison with the estimated coincidence from the PE2PICO spectra. For more hydrogenated  $C_7H_n^{++}$  dications (n=5-8), there is a reasonable correlation between the lower energy pathways and the coincidence of monocations from the PE2PICO analysis. The loss of correlation for less hydrogenated  $C_7H_n^{++}$  dications (n=2-4) suggests that part of the estimated yield from the PE2PICO spectra could be associated with pathways in which there is also the formation of neutral species. Nevertheless, the most exoergic dissociation pathways are associated to the loss cyclic  $C_3H_3^+$ , which also appears as the most prominent peak in the PEPICO spectra, although the presence of the less stable propargyl isomer cannot be ruled out as it could be formed in the experiment and, once formed, the large activation barrier could prevent its isomerization to the cyclic structure (Ricks et al. 2010). This result suggests that a significant part of the formation of  $C_3H_3^+$  comes from the decomposition of  $C_7H_n^{++}$  dications, previously generated by Auger mechanism. The cyclopropenyl ion,  $C_3H_3^+$ , is considered the simplest Hückel aromatic system, having  $2\pi$  electrons. It is suggested that  $C_3H_3^+$  plays an important role in the atmospheric chemistry of Titan (Ali et al. 2013). Since toluene is also found in the upper atmosphere of Titan, part of the production of  $C_3H_3^+$  must come from the photodissociation of toluene.

#### 3.3. Ions in the Circumstellar Envelope of AGB Stars

As mentioned before, the production of large PAHs is mainly attributed to the chemical process occurring in the circumstellar envelope of AGB stars. T Dra, a carbon-rich AGB star, is at a distance of 610 pc, with bolometric luminosity  $L = 6300 L_{\odot}$ , effective temperature  $T_*=$ 1600 K, velocity of expanding gas  $v_{exp} = 13.5 \text{ km s}^{-1}$ , and mass loss  $\dot{M} = 1.2 \times 10^{-6} M_{\odot}/\text{yr}$ (Schöier & Olofsson 2001). The soft X-ray spectrum (0.2-2 keV) of the object shows emission centered at about  $\leq 1 \text{ keV}$ , observed by ROSAT (Ramstedt et al. 2012). In order to obtain the photon flux as a function of the energy, a value of  $L_X \approx 3.2 \times 10^{31} \text{ erg s}^{-1}$  was used for the X-ray luminosity, corresponding to a column density of  $N_H \approx 4.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}$  (Ramstedt et al. 2012).

The main suggestions of Ramstedt et al. (2012) for the origin of the X-ray emission of T Dra are that it is due: 1) to the mass-accretion onto a compact white-dwarf, in the case of binarity, or 2) to a coronal emission from a large scale magnetic field. The gas density nearby the stellar surface should be sufficient to absorb the X-ray produced by the surface magnetic field, but morphological asymmetries could affect the photoabsorption and allows X-ray emission. Here, we are considering the case of binarity. In fact, it has been suggested that the morphological structure of CRL 618 and IRC +10216, two well studied evolved stars, are due to binary companions (Cernicharo et al. 2015; Velzquez et al. 2014). The numerical simulations of Val-Borro (2009) of mass-accretion of wind onto an AGB companion suggest this scenario as reasonable. The position of the companion in the extended expanding envelope of the AGB star, which could result in the X-ray absorption constrained by Ramstedt et al. 2012, does not require any more special morphological structure, and it is used as the scenario in this work (Figure 3).

Following the equations of Glassgold (1996) for a spherical symmetry and a uniform gas expansion, with column density  $\alpha$  r<sup>-1</sup>, the distance between the AGB star and the small companion that results in a column density of  $4.0 \times 10^{21}$  cm<sup>-2</sup> observed from Earth should be ~ 45 AU.

The X-ray flux,  $F_X(E)$ , attenuated while it penetrates the gas envelope, is given by:

$$F_X(E) = \frac{L_X}{4\pi r_2^2 h\nu} e^{-\tau}$$
(7)

where  $r_2$  is the distance from the companion, and  $\tau$  is the optical depth:

$$\tau = \sigma_X N_H \tag{8}$$

where  $\sigma_X$  is the total X-ray photoabsorption cross-section by gas in the interstellar medium, and N<sub>H</sub> is the hydrogen column density. Considering the photon flux in the vicinity of the C1s resonance energy obtained from Draine & Tan (2003), we evaluate that  $\sigma_X$  is ~  $2.3 \times 10^{-21}$  cm<sup>2</sup>. The N<sub>H</sub> value at a given distance from the AGB's companion was obtained using the equation (2) of Glassgold (1996):

$$N_H(r_1) = 2,67 \times 10^{36} \left[ \frac{1}{d} - \frac{1}{r_1} \right] \text{cm}^{-2},\tag{9}$$

where d is the distance between the stars and  $r_1$  is the distance from the AGB star.

With these parameters, we can evaluate the rates of photodissociation, ionization and half-life of toluene, besides the production of double charged ions through the T Dra envelope that faces the companion star. The dissociation of a given molecule subjected to a radiation field is given by:



- 13 -

Fig. 4.— Photoionization and photodissociation rates of toluene and photoproduction of dications as functions of the distance from the AGB star.

$$-\frac{dN}{dt} = Nk_{ph-d},\tag{10}$$

where the photodissociation rate,  $k_{ph-d}$ , is defined as:

$$k_{ph-d} = \sigma_{ph-d}(E)F_X(E). \tag{11}$$

On the other hand, the photoionization rate is given by:

$$\varsigma_i = \sigma_i(E) F_X(E). \tag{12}$$

and the rate of dications production is:

$$\varsigma_i = \sigma_{++}(E)F_X(E). \tag{13}$$

The results are shown in the Figure 4. The photoionization, photodissociation and photoproduction of dications drops sharply in the direction of the inner envelope. A half-life radial profile of toluene can be evaluated from the equation 11, by writing  $t_{1/2} = ln2/k_{ph-d}$ , that gives  $10^6$  years of half-life at a distance of  $3 \times 10^{14}$  cm (21 AU) from the AGB star. Further chemical reactions should be inhibited as the shell expands outwards, creating a photodissociation radius determined by the molecular half-life. The production of molecules is, thus, strongly dependent on the side of the envelope that is facing the companion star in a binary case. Nevertheless, if magnetic activity is present through the envelope, the ions produced by these photochemical reactions may contribute to ambipolar diffusion. Therefore, the structural diversity of the single and double ions would be shared through the envelope within a new network of ion-molecule reactions in the expanding shells of the entire envelope of the AGB star, which has not yet been explored by any chemical models.

#### – 14 –

#### 4. Summary and conclusions

In this work, the X-ray photoionization and photodissociation of toluene was studied in the vicinity of the carbon K shell resonance energy. It was shown that the main photodissociation pathways lead to the formation of  $C_3H_3^+$ ,  $C_3H_2^+$ ,  $C_4H_2^+$ , and  $C_4H_3^+$ . Moreover, electron-ion coincidences have revealed several doubly charged molecular ions containing seven carbon atoms with considerable abundance. The relatively high survival of the dications subjected to hard inner shell ionization suggests that they could be observed in the interstellar medium, especially in regions where PAHs are detected, and validates their search in astrophysical environments.

The absolute single and double photoionization and photodissociation cross sections were determined. The particularly high photoabsorption cross section of toluene at the C1s edge increases the photoionization and photodissociation cross sections of the molecule, when compared to benzene. Eventually, this could be responsible for the higher detection of doubly charged species of toluene.

The structure of the  $C_7H_n^{++}$  dications was also studied in this work. It was shown that, while  $C_7H_2^{++}$  and  $C_7H_3^{++}$  present polyyne-like structures, a cyclic structure containing a planar tetracoordinate carbon is one of the possible global minima of  $C_7H_4^{++}$ . A previously non-reported methyl-biscyclopropenyl structure was found as the global minimum for  $C_7H_6^{++}$ , and the loss of structural integrity of  $C_7H_8^{++}$  when compared to neutral toluene, as previously suggested in the literature, was confirmed.

The most excergic dissociation pathways from doubly charged ions are associated with the loss of  $c-C_3H_3^+$ . This suggests that the decomposition  $C_7H_n^{++}$  dications could contribute to the enhancement of the cyclopropenyl ion in toluene-rich astrophysical environments, such as the upper atmosphere of Titan.

Finally, the photoionization and photodissociation cross sections obtained in this work were applied to evaluate the half-life of toluene through the T Dra envelope, which reaches a value of  $\sim 10^6$  years at a distance of 21 AU from the AGB star. The results also suggest that the ion production on the side of the envelope that faces the companion white dwarf could affect other regions, if magnetic activity is present. Ultimately, this mechanism could trigger ion-molecule reactions through ambipolar diffusion.

The authors would like to thank CNPq, CAPES, and FAPERJ for financial support.

*Facilities:* Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Laboratório de Química Teórica e Modelagem Molecular (LQTMM/IQ-UFRJ).

# – 15 –

#### REFERENCES

- Ali, A., Sittler Jr., E. C., Chornay, D., Rowe, B. R., & Puzzarini, C. 2013, Planet. Space Sci., 87, 96.
- Bakes, E. L. O., Tielens, A. G. G. M., & Bauschlicher Jr., C. W. 2001, ApJ, 556, 501.
- Bell, M. B., Feldman, P. A., Travers, M. J., McCarthy, M. C., Gottlieb, C. A., & Thaddeus, P. 1997, ApJ, 483, L61.
- Boechat-Roberty, H. M., Pilling, S., & Santos, A. C. F. 2005, A&A, 438, 915.
- Boechat-Roberty, H. M., Neves, R., Pilling, S., Lago, A. F., & De Souza, G. G. B. 2009, MNRAS, 394, 810.
- Brünken, S., Gupta, H., Gottlieb, C. A., McCarthy, M. C., & Thaddeus, P. 2007, ApJ, 664, L43.
- Burdick, G. W., Appling, J. R., & Moran, T. F. 1986, J. Phys. B: At. Mol. Phys., 19, 629.
- Cernicharo, J. & Guélin, M. 1996 A&A, 309, L27.
- Cernicharo, J., Marcelino, N., Agúndez, M. & Guélin, M. 2015, A&A, 575, A91.
- Chen, M. H., Crasemann, B., & Mark, H. 1981, Phys. Rev. A, 24, 177.
- Cherchneff, I., Barker, J. R., & Tielens, A. G. G. M. 1992, ApJ, 401, 269.
- Dagaut, P., Pengloan, G., & Ristori, A. 2002, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 1846.
- Dangi, B. B., Parker, D. S. N., Kaiser, R. I., Jamal, A., & Mebel, A. M. 2013, Angew. Chem. Int. Ed., 52, 7186.
- Douberly, G. E., Ricks, A. M., Schleyer, P. v. R., & Duncan, M. A. 2008, J. Phys. Chem. A, 112, 4869.
- Draine, B. T., & Tan, J. C. 2003, ApJ, 594, 347.
- Duley, W. W. & Hu, A. 2009, ApJ, 698, 808.
- Glassgold, A.E. 1996 ARA&A, 34, 241.
- Gluch, K., Feil, S., Hasan, V.G., Matt-Leubner, S., Tepnual, T., Echt, O., Grill, V., Scheier, P., & Märk, T. D. 2005, Vacuum, 78, 187.
- Hitchcock, A. P., & Mancini, D. C. 1994, J. Electron Spectrosc., 67, 1.
- Imanaka, H., & Smith, M. A. 2007, Geophys. Res. Lett., 34, L02204.
- Ishii, I., & Hitchcock, A. P. 1987, J. Chem. Phys. 2, 830.
- Jaguar, version 7.9, Schödinger, LLC, New York, NY, 2012.
- Kim, H., Lee, H.-G., Mauron, N. & Chu, Y.-H. 2015, ApJ, 804, L10.
- Malloci, G., Joblin, C. & Mulas, G. 2007, A&A, 462, 627.
- McCarthy, M. C., Gottlieb, C. A., Gupta, H., & Thaddeus, P. 2006, ApJ, 652, L141.
- Nguyen-Q-Rieu, Graham, D., Bujarrabal, V. 1984, A&A, 138, L5.
- Ramstedt, S., Montez, R., Kastner, J., Vlemmings, W. H. T. 2012, A&A, 543, A147.

- Reitsma, G., Boschman, L., Deuzeman, M. J., Hoekstra, S., Hoekstra, R., & Schlathölter, T. 2015, J. Chem. Phys., 142, 024308.
- Ricks, A. M., Douberly, G. E., & Duncan, M. A. 2009, ApJ, 702, 301.
- Ricks, A.M., Douberly, G. E., Schleyer, P. v. R., & Duncan, M. A. 2010, J. Chem. Phys. 132, 051101.
- Roithová, J., Schröder, D., Gruene, P., Weiske, T., & Schwarz, H. 2006, J. Phys. Chem. A., 110, 2970.
- Roithová, J., Ricketts, C. L., & Schröder, D. 2009, Int. J. Mass. Spec., 280, 32.
- Rosi, M., Bauschlicher Jr., C. W., & Bakes, E. L. O. 2004, ApJ, 609, 1192.
- Sahai, R., Findeisen, K., Gil de Paz, A., & Sánchez-Contreras, C. 2008, ApJ, 689, 1274.
- Schöier, F. L., & Olofsson, H. 2001, A&A, 368, 969.
- Shaw, D. A., Holland, D. M. P., MacDonald, M.A., Hayes, M.A., Shpinkova, L. G., Rennie, E. E., Johnson, C. A. F., Parker, J. E., von Niessen, W. 1998, Chemical Physics, 230, 97.
- Silva, G. Da, Chen, C. C., & Bozzelli, J. W. 2007, J. Phys. Chem. A, 111, 8663.
- Simon, M., LeBrun, T., Morin, P., Lavolée, M., & Maréchal, J. L., 1991, Nucl. Instrum. Meth. B, 62, 167.
- Studier, M. H., Hayatsu, R., & Anders, E. 1972, Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 189.
- Thomas, S., & Wornat, M. J. 2008, Fuel, 87, 768.
- Tielens, A. G. G. M. 2008, Annu. Rev. Astron. Astrophys. 46, 389.
- Tokmakov, I. V, Park, J., Gheyas, S., & Lin, M. C. 1999, J. Phys. Chem. A, 103, 3636.
- de Val-Borro, M., Karovska, M. & Sasselov, D. 2009, ApJ, 700, 1148.
- Velázquez, P. F., Riera, A., Raga, A. C. & Toledo-Roy, J. C. 2014, ApJ, 794, 128.
- Zhao, Y., Truhlar, D. G. 2008, Theor. Chem. Acc. 120, 215.
- Ziegler, I., Fournet, R., & Marquaire, P. M. 2005, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 73, 212.
- Ziurys, L. M. 2006, PNAS, 193, 12274.

This preprint was prepared with the AAS  ${\rm IAT}_{\rm E}{\rm X}$  macros v5.2.

ANEXO D - Proceedings: Fotoestabilidade de moléculas - Latin American Region IAU Meeting (LARIM - 2013)