

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Observatório do Valongo

Interação de raios X com clorobenzeno em ambientes circunstelares: sua sobrevivência na fase gasosa e a formação de PAHs na superfície de grãos de poeira

Franciele Kruczkiwicz

Orientadora: Heloisa Maria Boechat-Roberty

Coorientadora: Wania Wolff

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Astronomia

Março, 2019

Para Eleonora, minha sobrinha, desejo que um dia você encontre algo que te inspire, te transforme e te deixe deslumbrada da mesma forma que a ciência faz comigo.

“Sem a curiosidade da mente, o que seríamos? Tal é a beleza e a nobreza da ciência: desejo sem fim de empurrar as fronteiras do conhecimento, caçar os segredos da matéria e da vida sem qualquer ideia preconcebida das possíveis consequências.”

Marie Curie

”O nitrogênio em nosso DNA, o cálcio em nossos dentes, o ferro em nosso sangue, o carbono em nossas tortas de maçã... Foram feitos no interior de estrelas em colapso, agora mortas há muito tempo. Nós somos poeira das estrelas.”

Carl Sagan

**A interação de raios-X com a molécula clorobenzeno em
ambientes circunstelares:
a sua sobrevivência na fase gasosa e a formação de PAHs na
superfície de grãos de poeira**

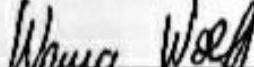
Franciele Krucziewicz

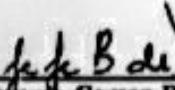
**Dr^a. Heloisa Maria Castro Boechat (Orientadora)
Dr^a. Wania Wolff(Coorientadora)**

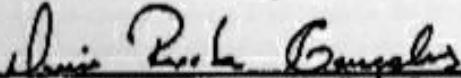
Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Astronomia, Observatório do Valongo, da Universidade Federal do Rio de Janeiro -
UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências
- Astronomia.

Aprovada por:


Presidente, Dr^a. Heloisa Maria Castro Boechat (Orientadora) - OV/UFRJ


Dr^a. Wania Wolff - (Coorientadora) - IP/UFRJ


Dr. Geraldo Gerson Bezerra de Souza - (Avaliador Externo) - IQ/UFRJ


Dr^a. Denise Rocha Gonçalves - (Avaliador Interno) - OV/UFRJ

Rio de Janeiro
Março de 2019

Resumo

Moléculas precursoras de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) foram encontrados em uma variedade de ambientes astronômicos. Benzeno (C_6H_6), benzonitrila (C_6H_5CN), e o clorobenzeno (C_6H_5Cl) são exemplos de moléculas detectadas em diferentes ambientes circunstelares. A busca por compostos clorados tem sido altamente enfatizada. Recentemente, foi relatada a detecção da primeira molécula orgânica clorada no meio interestelar, o clorometano (CH_3Cl), na região da protoestrela IRAS 16293-2422, e na coma do cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko. Em regiões de formação estelar, dependendo da distância à estrela central, essas moléculas podem estar na fase gasosa ou condensadas na superfície de grãos de poeira. Sob a ação de fótons de raios X, que podem penetrar discos protoestelares mais profundamente, essas espécies podem sofrer modificações químicas participando da evolução da matéria do meio interestelar e circunstelar.

Neste trabalho apresentamos um estudo experimental da interação de raios X com o clorobenzeno nas fases gasosa e condensada (90K) e em energias próximas a borda do Cl 1s (2822 eV). As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) usando as técnicas de espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS), para investigar a destruição da molécula na fase gasosa e a espectroscopia de absorção de raios X (NEXAFS), objetivando estudar a formação de moléculas na fase condensada através da fotodegradação.

A partir dos espectros de massas dos íons resultantes da fotodissociação do C_6H_5Cl e do fluxo de fótons da IRAS 16293-2422, foram determinadas as taxas de fotodissociação e o tempo de meia-vida da molécula em função da distância à fonte de fótons. Mostramos que o clorobenzeno é protegido do fluxo de raios X vindos da IRAS 16293-2422 devido a alta profundidade óptica da região, apresentando um tempo de meia-vida da ordem de 10^6 anos na região mais próxima à protoestrela.

Pela análise dos espectros de absorção de raios X, verificamos que a presença do átomo de cloro favorece reações de associação entre os anéis de benzeno que podem levar à formação de PAHs e espécies aromáticas cloradas. Num contexto astrofísico, esses resultados sugerem uma rota alternativa para a formação de PAHs no manto congelado de grãos em ambientes circunstelares jovens, tal como o disco protoplanetário de uma estrela T-Tauri como a TW Hydrae.

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) precursor molecules have been found in a variety of astronomical environments. Benzene (C_6H_6), benzonitrile (C_6H_5CN), and chlorobenzene (C_6H_5Cl) are examples of molecules detected in different circumstellar environments. The search for chlorinated compounds has been highly emphasized. Recently, the detection of the first chlorinated organic molecule in the interstellar medium, chloromethane (CH_3Cl), in the region of protostar IRAS 16293-2422, and in coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko, has been reported. In regions of star formation, depending on the distance from the central star, these molecules may be in the gaseous phase or condensed on the surface of dust grains. Under the action of X-ray photons, which can penetrate deeper proto-stellar disks, these species can undergo chemical modification by participating in the evolution of interstellar and circumstellar matter.

In this work we present an experimental study of the interaction of X-rays with chlorobenzene in the gas and condensed phases (90K) in energies near the edge of Cl 1s (2822 eV). The measurements were performed at the National Laboratory of Synchrotron Light (LNLS) using the techniques of time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS), to investigate the destruction of the molecule in the gas phase, and X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS), aiming to study the formation of molecules in the condensed phase through photodegradation.

From the ion mass spectra resulting from C_6H_5Cl photo-dissociation and from the photon flux of IRAS 16293-2422, the photo-dissociation rates and half-life time of the molecule were determined as a function of the distance from the photon source. We showed that chlorobenzene is protected from the X-rays flux coming from IRAS 16293-2422 due to the high optical depth of the region, presenting a half-life of about 10^6 years in the region closest to the protostar.

By the analysis of the X-ray absorption spectra, we verified that the presence of the chlorine atom favors the reaction of association between benzene rings that can lead to the formation of PAHs and chlorinated aromatic species. In an astrophysical context, these results suggest an alternative route for the formation of PAHs in the frozen mantle of grains in young circumstellar environments, such as the protoplanetary disk of a T-Tauri star, TW Hydrae.

Agradecimentos

Este trabalho representa a realização de um sonho que começou a criar forma quando eu ainda estava na casa dos 10 anos de idade. As revistas da National Geographic dedicadas a falar dos *hot topics* da astronomia da época me deixavam fascinada. Ler sobre a radiação cósmica de fundo, olhar imagens da superfície do sol e entender o que eram ejeções de massa coronal. Deve ter sido a primeira vez que fiquei com aquela sensação boa de deslumbramento para aprender algo novo. Anos mais tarde, meu pai apareceu em casa com um binóculos. Lembro a sensação maravilhosa quando eu consegui ver Júpiter e suas luas. Coração acelerado e lágrimas nos olhos. Toda a minha família contribuiu de alguma forma para eu estar onde eu estou, principalmente pela paciência em aguentar meu estresse. Então obrigada Sandra (pelas revistas), meu pai (pelo binóculos), minha mãe e a Leila.

Meu desejo de seguir uma carreira científica foi incentivado no Ensino Médio, graças ao Professor Odilei que, vencendo as limitações de uma escola pública, conseguia ensinar química de forma excepcional. Nessa época, também tive o apoio de uma amiga muito importante que esteve do meu lado quando eu fiquei triste por não conseguir uma vaga no cursinho pré vestibular. Ela chorou comigo porque sabia a importância daquilo para mim. Obrigada Rô, eu sempre vou lembrar de você.

Mais tarde os livros do Carl Sagan e da Marie Curie mantiveram acesa minha paixão pela ciência naquela fase difícil no início da faculdade quando você vê que as expectativas estão longes da realidade. Também tive professores maravilhosos nessa fase que, além de contribuir para a minha formação, também eram apaixonados pelo seu trabalho e passavam isso para gente. Espero um dia poder inspirar as pessoas e ser uma profissional tão boa quanto vocês. Aos meus amigos da faculdade e da vida que continuam do meu lado, mesmo de longe, dando o apoio quando as coisas estão difíceis. Obrigada Paty, Michele, Lívia, Gustavo, Ana Luísa. As mensagens e ligações de vocês fizeram a diferença várias vezes.

No Rio, meu círculo de amigos foi inundado de astrônomos. Café, memes e conversas boas. Já estou com saudades do templo sagrado do café. Yanna e Sebas, companheiros de evolução estelar, Doug, Aline, Heidy, Camila, Cynthia, Maria, Luidhy, Karol, Natasha e todos os outros, nos encontraremos nos muitos congressos que vem pela frente.

Agradeço à Heloísa pelas tardes que ficamos conversando sobre este trabalho e pelo seu apoio todas às vezes que eu precisei. Eu adorava ver sua empolgação com os nossos resultados e ver como você continua apaixonada pela astronomia. À Wania, que me ajudou de tantas formas. Trocar ideias sobre os experimentos, participar das

medidas, me ajudar com o tratamento dos dados. Foi ótimo trabalhar com você. Para melhorar, nosso trabalho resultou no meu primeiro artigo. Vou carregar as lições que aprendi com vocês para toda a minha carreira.

Outras pessoas que me ajudaram nesse processo e que eu não poderia deixar de citar. A Diana, minha mentora e conselheira, e ao Fábio que tiraram minhas dúvidas e me ajudaram sempre que podiam. Aos colaboradores do Instituto de Química, principalmente o Bruno que topou o desafio de trabalhar com o clorobenzeno.

Por fim, à pessoa que tem participado do meu objetivo e me ajudado desde a primeira oportunidade que eu tive de trabalhar com astroquímica, lá na França. Tainã, todas as suas críticas foram valiosas e me ajudaram amadurecer e consolidar este trabalho. Você é maravilhoso.

Sumário

| | |
|---|------------|
| Resumo | iii |
| Abstract | iv |
| Sumário | v |
| Lista de Figuras | vii |
| Lista de Tabelas | xii |
| Abreviações | xv |
| 1 Introdução | 1 |
| 1.1 Ciclo do meio interestelar e circunstelar | 1 |
| 1.2 Regiões circunstelares de formação estelar | 2 |
| 1.3 Reações químicas nas fases gasosa e condensada | 5 |
| 1.4 Interações com raios X em ambientes circunstelares | 7 |
| 1.5 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos | 8 |
| 1.5.1 Rotas de formação de PAHs no MI | 10 |
| 1.6 Motivação do Trabalho | 11 |
| 1.6.1 Detecções de moléculas cloradas | 12 |
| 1.6.2 A molécula alvo: clorobenzeno | 13 |
| 2 Fundamentos teóricos | 15 |
| 2.1 Interação da radiação com a matéria | 15 |
| 2.2 Espectroscopia de absorção de raios X | 17 |
| 2.2.1 Espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina: NEXAFS | 19 |
| 2.3 Espectrometria de massa por tempo de voo | 21 |
| 3 Metodologia Experimental | 23 |
| 3.1 Radiação Síncrotron | 23 |
| 3.1.1 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS | 25 |
| 3.1.2 Linha de Luz SXS | 27 |
| 3.2 Espectroscopia de absorção de raios X | 28 |
| 3.2.1 Aquisição dos espectros | 28 |
| 3.2.2 Tratamento dos dados | 32 |
| 3.3 Espectrometria de massas por tempo de voo | 35 |
| 3.3.1 Aquisição dos espectros de massa | 35 |
| 3.3.2 Tratamento dos dados | 36 |

| | |
|---|------------|
| 4 Resultados: clorobenzeno na fase gasosa | 39 |
| 4.1 Destrução da molécula clorobenzeno na fase gasosa | 39 |
| 5 Resultados: clorobenzeno na fase condensada | 43 |
| 5.1 Resultados Experimentais | 44 |
| 5.1.1 Espectro NEXAFS antes da irradiação | 44 |
| 5.1.2 Irradiação do manto de Clorobenzeno | 45 |
| 5.2 Resultados Teóricos | 47 |
| 5.2.1 Espectros de absorção de raios X para espécies dicloradas e monocloradas | 48 |
| 5.2.2 Superfície de Energia Potencial | 50 |
| 5.2.3 Conclusão | 52 |
| 6 Implicações astrofísicas: clorobenzeno em ambientes circunstelares | 55 |
| 6.1 Detecção e formação de clorobenzeno: fase pré-estelar | 56 |
| 6.2 Estabilidade do clorobenzeno gasoso na região da protoestrela IRAS 16293-2422: classe 0 | 58 |
| 6.2.1 IRAS 16293-2422 | 59 |
| 6.2.2 Determinação da profundidade óptica | 60 |
| 6.2.3 Fluxo de fôtons de raios X | 62 |
| 6.2.4 Tempo de meia-vida do clorobenzeno | 65 |
| 6.3 Processamento químico de moléculas condensadas em ambientes circunstelares | 67 |
| 6.4 Detecções do clorobenzeno no Sistema Solar: disco planetário consolidado | 71 |
| 7 Conclusão | 73 |
| 7.1 Clorobenzeno na fase gasosa | 73 |
| 7.2 Clorobenzeno na fase condensada | 74 |
| 7.3 Perspectivas futuras | 76 |
| A Desconvolução dos espectros de absorção de raios X | 79 |
| B Publicações e painéis | 95 |
| C Estrutura das moléculas aromáticas cloradas | 111 |
| Referências Bibliográficas | 115 |

Listas de Figuras

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Ciclo de vida das estrelas e da matéria interestelar (Agúndez, 2009) | 2 |
| 1.2 | Desenho esquemático mostrando um objeto estelar na classe 0 de evolução, à esquerda sua SED e à direta suas propriedades físicas (temperatura e densidade) (Al-Edhari, 2016) | 3 |
| 1.3 | Desenho esquemático mostrando um objeto estelar na classe I de evolução, à esquerda sua SED e à direta suas propriedades físicas (temperatura e densidade) (Al-Edhari, 2016) | 4 |
| 1.4 | Desenho esquemático mostrando um objeto estelar na classe II de evolução, à esquerda sua SED e à direta suas propriedades físicas (temperatura e densidade) (Al-Edhari, 2016) | 4 |
| 1.5 | Comparação entre observações do ALMA do sistema da estrela T-Tauri TW Hydrae e um modelo que mostra uma possível formação planetária no disco (em verde) (Dong et al., 2018) | 4 |
| 1.6 | Número cumulativo de moléculas interestelares conhecidas ao longo do tempo e as datas de início de operação de uma série de importantes instalações para observação (McGuire, 2018) | 5 |
| 1.7 | Formação de moléculas na superfície de grãos interestelares na região de um disco protoplanetário (Oberg, 2016) | 7 |
| 1.8 | Representação esquemática de uma fatia vertical de um disco protoplanetário (Dupuy et al., 2018) | 8 |
| 1.9 | a) Naftaleno é a molécula mais simples do grupo dos PAHs, sendo composta por apenas dois anéis aromáticos. b) Duas formas de representar o benzeno, unidade básica dos PAHs. c) Estruturas que representam unidades menores de PAHs com grupos substituídos: ciclohexano (PAH completamente hidrogenado), pirimidina (N-PAH) e clorobenzeno. | 9 |
| 1.10 | Rotas de reação para a formação de PAHs a partir de radicais fenil ($C_6H_5^\bullet$) partindo de locais com fusão simples, duplas e triplas e os produtos correspondentes. HACA corresponde a sigla: abstração de hidrogênio-adição de acetileno (<i>hydrogen abstraction-acetylene addition</i>) (Shukla & Koski, 2010) | 11 |
| 1.11 | Clorobenzeno (C_6H_5Cl) consiste em um anel aromático com um átomo de cloro substituindo um dos hidrogênios laterais do anel. a) três formas de visualizar sua estrutura. b) Visualização da densidade eletrônica dos dois orbitais moleculares do clorobenzeno de mais baixa energia não ocupados: orbital de simetria σ^* e orbital de simetria π^* | 13 |
| 2.1 | Representação esquemática do processo de fotoabsorção para uma molécula diatômica. Adaptado de Stöhr (1992) e Rocco & Schlindwein (1992) | 16 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.2 | Esquema dos processos de relaxação eletrônica: fluorescência de raios X (à esquerda) e processo Auger (à direita) (Newville, 2004). | 17 |
| 2.3 | a) Esquema de um feixe de raios X (I_0) incidindo sobre uma amostra de espessura l , sendo absorvido e saindo com uma menor intensidade, I . b) O Coeficiente de absorção $\mu(E)$ em função da energia dos fótons aumenta próximo a uma borda de absorção de um dado átomo que compõe a molécula. (Schnohr & Ridgway, 2015). | 18 |
| 2.4 | Seção de choque de fotoabsorção para excitações de camada interna. Excitações da camada interna do carbono, C 1s, para o benzeno e na camada interna do cloro, Cl 1s, na molécula de clorobenzeno. | 19 |
| 2.5 | Esquema mostrando a origem dos padrões observados no espectro de NEXAFS (acima) devido a transição de um elétron proveniente da camada 1s para orbitais moleculares não ocupados (Hähner, 2006). | 20 |
| 2.6 | Diagrama de blocos mostrando as partes principais que compõem um espectrômetro de massa. | 21 |
| 3.1 | Padrão de radiação de uma carga positiva movendo-se com velocidade v em um círculo, na presença de um campo magnético \mathbf{B} direcionado para fora da folha. Para $v \ll c$ o padrão de radiação é o toroide à esquerda. Para $v \approx c$, a radiação é fortemente concentrada para a frente do movimento. | 23 |
| 3.2 | Imagen combinada da Nebulosa do Caranguejo usando dados de cinco diferentes telescópios: Very Large Array (radio) em vermelho; Telescópio Espacial Spitzer (infravermelho) em amarelo; Telescópio Espacial Hubble (visível) em verde; XMM-Newton (ultravioleta) em azul; Observatório de raios X Chandra (raios X) em roxo (Dubner, G. et al., 2017). | 24 |
| 3.3 | Distribuição espectral de energia (SED), para fótons da Nebulosa do Caranguejo em 19 ordens de grandeza em frequência (rádio até raios gama de energia da ordem de TeV). (Chen et al., 2004). | 25 |
| 3.4 | Foto do acelerador síncrotron UVX, primeira fonte de luz síncrotron do Brasil. | 26 |
| 3.5 | Esquema mostrando o acelerador linear (LINAC), o acelerador circular (<i>Booster</i>), o anel de armazenamento e as linhas de luz do UVX no LNLS. | 26 |
| 3.6 | Esquema mostrando a linha de luz SXS: (a) sessão inicial, (b) espelho focalizador, (c) monocromador de duplo cristal e (d) estação de trabalho (Simões, 2013). | 27 |
| 3.7 | Fluxo de fótons na posição da amostra para os diferentes cristais da linha SXS. | 28 |
| 3.8 | Câmera utilizada para realizar as medidas de espectroscopia NEXAFS. O detector de partículas α e de fragmentos de fissão não são mostrados (Adaptado de Andrade (2008)). | 29 |
| 3.9 | Esquema mostrando os componentes usados para realizar as medidas no filme de clorobenzeno condensado usando espectroscopia NEXAFS. | 29 |
| 3.10 | Porta-amostras sendo montado na câmara experimental PDMS. | 30 |
| 3.11 | Processo de emissão de elétrons (<i>TEY</i>) para as medidas de fotoabsorção. No processo, a emissão de elétrons é medida através do rendimento de elétrons, os quais, são produzidos pela interação dos fótons com o filme molecular de espessura l (Mendoza (2014)). | 31 |
| 3.12 | Parâmetros que caracterizam as funções gaussiana e step. | 33 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.13 | Espectros NEXAFS na borda do Cl 1s do clorobenzeno na (a) fase condensada (90K) e (b) fase gasosa. | 34 |
| 3.14 | Esquema do espectrômetro de massas por tempo de voo utilizado na análise da fragmentação do clorobenzeno gasoso (Burmeister et al., 2010). | 36 |
| 3.15 | Exemplo de calibração usado para o espectro de massas do clorobenzeno com fótons de 2822 eV. | 37 |
| 3.16 | Ajuste de gaussianas nos picos do clorobenzeno simplesmente ionizado, $[C_6H_5Cl]^+$, $m/z = 112$ e 114 , e duplamente ionizado, $[C_6H_5Cl]^{2+}$, $m/z = 56$ e 57 , devido aos isótopos do cloro ^{35}Cl e ^{37}Cl | 38 |
| 4.1 | Espectros de massa dos íons gerados pela fotodissociação do clorobenzeno (C_6H_5Cl) na fase gasosa obtidos por fótons de raios X de energia 2815, 2822, 2825 e 3200 eV. | 40 |
| 4.2 | (a) Espectro de massa e (b) rendimento parcial iônico dos íons gerados pela fotodissociação do clorobenzeno na fase gasosa por fótons na borda de absorção do Cl 1s (2822 eV). | 41 |
| 5.1 | Espectro NEXAFS de absorção de raios X na borda do Cl 1s (2822 eV) do clorobenzeno na fase condensada antes da irradiação. A normalização do espectro foi feita a partir da força do oscilador das transições $Cl\ 1s \rightarrow \sigma^* e \pi^*$ | 45 |
| 5.2 | Variação da área das transições $Cl\ 1s \rightarrow \sigma^*$ e π^* com o tempo de exposição aos raios X. A) Durante a irradiação com fótons de 2822 eV a área da transição $Cl\ 1s \rightarrow \sigma^*$ tende a aumentar, em C) a irradiação com fótons acima do potencial de ionização do clorobenzeno (2850 eV) mostra a diminuição da área das duas transições em função do tempo. | 46 |
| 5.3 | Formação de bifenilo, terfenilo e seus isômeros clorados a partir da degradação de clorobenzeno em gelo de água com fótons de UV (5eV) (Klán et al., 2000). | 47 |
| 5.4 | Espectros de absorção de raios X para excitações na borda do Cl 1s para as moléculas de clorobenzeno, o-diclorobenzeno e 2,4-diclorobifenil. | 48 |
| 5.5 | Espectro teórico de absorção de raios X de moléculas monocloradas bifeniladas e terfeniladas na região das transições $Cl\ 1s \rightarrow \sigma^*$ e π^* | 49 |
| 5.6 | Superfície de energia potencial (SEP) para os estados excitados do clorobenzeno, $Cl\ 1s \rightarrow \sigma^*$ e $Cl\ 1s \rightarrow \pi^*$ | 51 |
| 5.7 | Superfície de energia potencial (SEP) para o clorobenzeno ionizado, $Cl\ 1s \rightarrow \infty$ | 52 |
| 5.8 | Formação de clorobifenilo através de um mecanismo via radicais livres, onde R representa um radical geral. Outros isômeros de clorobifenilo e cloroterfenilo podem ser formados seguindo uma rota similar. | 53 |
| 5.9 | Mecanismo proposto para a formação de trifleno via radicais livres a partir da degradação do clorobenzeno em gelo de água com fótons no UV (Klán et al., 2000) | 53 |
| 6.1 | Espectro rotacional do clorobenzeno medido por Kisiel (1990) | 57 |
| 6.2 | Imagen da IRAS 16293-2422 em três cores mostrando a emissão no contínuo em 3.0 mm (vermelho), 1.3 mm (verde), e 0.87 mm (azul) (bandas 3, 6 e 7 do ALMA) (Jørgensen et al., 2016) | 59 |

| | | |
|------|---|----|
| 6.3 | Mapa da composição química em torno das fontes A e B da IRAS 16293-2422. Grupo I está associado ao envoltório frio em volta de A e B; espécies no Grupo II estão relacionadas a fonte A e no Grupo III a fonte B; no Grupo IV estão presentes espécies do envoltório frio das duas fontes (Al-Edhari, 2016) | 60 |
| 6.4 | Perfil de densidade e temperatura da IRAS 16293-2422. Adaptado de Crimier et al. (2010) e Al-Edhari (2016) | 61 |
| 6.5 | Valores da densidade numérica do H ₂ na região da IRAS 16293-2422 obtidos por Crimier et al. (2010), comparados com o valor da profundidade óptica determinada a partir da equação 6.1. | 62 |
| 6.6 | Fluxo de fótons de 2822 eV na região da protoestrela IRAS 16293-2422 com e sem o fator de atenuação sofrida pelo efeito da profundidade óptica (τ) | 63 |
| 6.7 | Fluxo de fótons de 2822 eV na região da protoestrela IRAS 16293-2422 com e sem o fator de atenuação e com o fluxo corrigido devido a absorção máxima em 30 UA | 64 |
| 6.8 | Representação esquemática da variação do fluxo de fótons na IRAS 16293-2422 | 65 |
| 6.9 | Tempo de meia-vida do clorobenzeno exposto a fótons de raios X de 2822 eV na região do <i>hot-corino</i> da protoestrela IRAS 16293-2422 | 66 |
| 6.10 | Fluência dos fótons durante a irradiação em 2822 eV | 67 |
| 6.11 | Fluxo de fótons em 2822 eV na região da estrela T-Tauri TW Hydrae | 68 |
| 6.12 | Fluxo de fótons em 2822 eV no Sistema Solar | 68 |
| A.1 | Interface do programa Athena para desconvolução de espectros de absorção de raios X (Ravel & Newville, 2005) | 80 |
| A.2 | Espectros do clorobenzeno condensado exposto durante 150min à fótons de 2822 eV. Os espectros foram registrados em 0 min (sem irradiação), 15, 30, 60, 105 e 150min de irradiação | 81 |
| A.3 | Espectro desconvoluído do clorobenzeno antes da irradiação com fótons de 2822 eV | 82 |
| A.4 | Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2822 eV durante 15min | 83 |
| A.5 | Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2822 eV durante 30min | 84 |
| A.6 | Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2822 eV durante 60min | 85 |
| A.7 | Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2822 eV durante 105min | 86 |
| A.8 | Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2822 eV durante 150min | 87 |
| A.9 | Espectros do clorobenzeno condensado exposto durante 70min à fótons de 2850 eV. Os espectros foram registrados em 0 min (sem degradação), 10, 20, 40 e 70min de irradiação | 88 |
| A.10 | Espectro desconvoluído do clorobenzeno antes da irradiação com fótons de 2850 eV | 89 |
| A.11 | Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2850 eV durante 10min | 90 |

| | |
|--|-----|
| A.12 Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2822 eV durante 20min. | 91 |
| A.13 Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2850 eV durante 40min. | 92 |
| A.14 Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2850 eV durante 70min. | 93 |
| C.1 Estrutura das moléculas aromáticas com dois átomos de cloro: 2,4-diclorobifenilo e o-diclorobenzeno. | 111 |
| C.2 Estrutura das moléculas com dois anéis aromáticos e um átomo de cloro: p-clorobifenilo, m-clorobifenilo e o-clorobifenilo. | 112 |
| C.3 Estrutura das moléculas com três anéis aromáticos e um átomo de cloro: o-cloroterfenilo, p-terfenilo, 4-cloro, 1-cloro-3,5-difenilbenzeno e 1-cloro-3- (2-fenilfenil)-benzeno. | 113 |

Listas de Tabelas

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Moléculas cloradas identificadas no meio interestelar e circunstelar e o correspondente ano de detecção. | 12 |
| 3.1 | Valores das energias das transições do clorobenzeno na borda do Cl 1s. A segunda e terceira colunas apresentam os valores que melhor se ajustaram aos dados experimentais tendo como referência os valores teóricos de ^a Tenório, et al. 2019. e ^b Bohinc et al. (2016). | 33 |
| 3.2 | Valores da força do oscilador para transições do clorobenzeno na borda do Cl 1s. | 34 |
| 3.3 | Íons usados como referência para calibração do espectro do clorobenzeno com fôtons de 2822 eV. | 37 |
| 4.1 | Valores de rendimento parcial iônico (PIY) e dissociação do clorobenzeno na fase gasosa estimulada por fôtons de 2822 eV. | 41 |
| 5.1 | Valores de posição em energia e força do oscilador para transições do clorobenzeno e cloro atômico próximas a região de 2822 eV. | 50 |
| 6.1 | Valores de frequências (MHz) das transições para os primeiros níveis rotacionais da molécula de clorobenzeno (Kisiel, 1990). | 57 |
| 6.2 | Tempo de exposição a fôtons de raios X nos experimentos e o tempo correspondente para alcançar a mesma fluência em diferentes ambientes circunstelares. | 70 |
| A.1 | Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado antes da irradiação (0 min) com fôtons de 2822 eV. | 82 |
| A.2 | Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado e irradiado fôtons de 2822 eV durante 15min. . . | 83 |
| A.3 | Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado e irradiado fôtons de 2822 eV durante 30min. . | 84 |
| A.4 | Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado e irradiado fôtons de 2822 eV durante 60min. . | 85 |
| A.5 | Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado e irradiado fôtons de 2822 eV durante 105min. . | 86 |
| A.6 | Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado e irradiado fôtons de 2822 eV durante 150min. . | 87 |
| A.7 | Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado antes da irradiação (0 min) com fôtons de 2850 eV. | 89 |

| | |
|---|----|
| A.8 Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado e irradiado fótons de 2850 eV durante 10min. . . | 90 |
| A.9 Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado e irradiado fótons de 2850 eV durante 20min. . . | 91 |
| A.10 Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado e irradiado fótons de 2850 eV durante 40min. . . | 92 |
| A.11 Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado e irradiado fótons de 2850 eV durante 70min. . . | 93 |

Abreviações

| | |
|---------------|--|
| ALMA | Atacama Large Millimeter/submillimeter Array |
| APEX | Atacama Pathfinder Experiment |
| CDMS | Cologne Database for Molecular Spectroscopy |
| ISO | Infrared Space Observatory |
| JP | Jatos Protoestelares |
| JPL | Jet Propulsion Laboratory |
| MCP | Micro-Channel Plate |
| MI | Meio Interestelar |
| m/z | massa/carga |
| NEXAFS | Near Edge X-ray Fine Structure |
| NOEMA | Northern Extended Millimeter Array |
| PAHs | Polycyclic Aromatics Hydrocarbons |
| PIY | Partial Ion Yield |
| SAM | Sample Analysis at Mars |
| SED | Spectral Energy Distribution |
| SXS | Soft X-rays Spectroscopy |
| TEY | Total Electron Yield |
| TOF | Time-of-Flight |

Capítulo 1

Introdução

1.1 Ciclo do meio interestelar e circunstelar

O meio interestelar (MI) é, como seu próprio nome indica, constituído pelo espaço entre as estrelas e abriga os principais objetos de estudo da astroquímica, as regiões mais ricas em processos químicos do espaço. É um meio não homogêneo formado por regiões que variam em escala espacial e em suas propriedades físicas e químicas tais como densidade, temperatura e composição atômica e molecular. Essas propriedades mudam através da interação do meio com agentes ionizantes (fótons, elétrons e raios cósmicos) fazendo o MI evoluir no espaço e com o tempo.

O ciclo do MI também é o ciclo das estrelas e descreve a evolução da matéria nas galáxias. Como esquematizado na figura 1.1, as diferentes fases da evolução estelar interagem entre si constantemente como, por exemplo, através da influência da radiação estelar, choques e raios cósmicos produzidos por supernovas. A fase inicial do ciclo do MI pode ser descrita a partir do MI difuso que se torna gravitacionalmente instável e se fragmenta em regiões mais densas. Cada núcleo de alta densidade pode dar origem a uma nova estrela de alta massa (núcleos mais massivos), massa intermediária e baixa massa (núcleos menos massivos). Estrelas de massa intermediária e baixa massa evoluem com um sistema planetário associado (setas em preto) enquanto estrelas de alta massa seguem outro caminho evolutivo (setas em vermelho). Quando as estrelas gastam seu combustível em direção às suas fases finais - uma estrela do ramo assintótico gigante (AGB) ou uma supernova - ejetam muito de seu material enriquecendo o MI com átomos

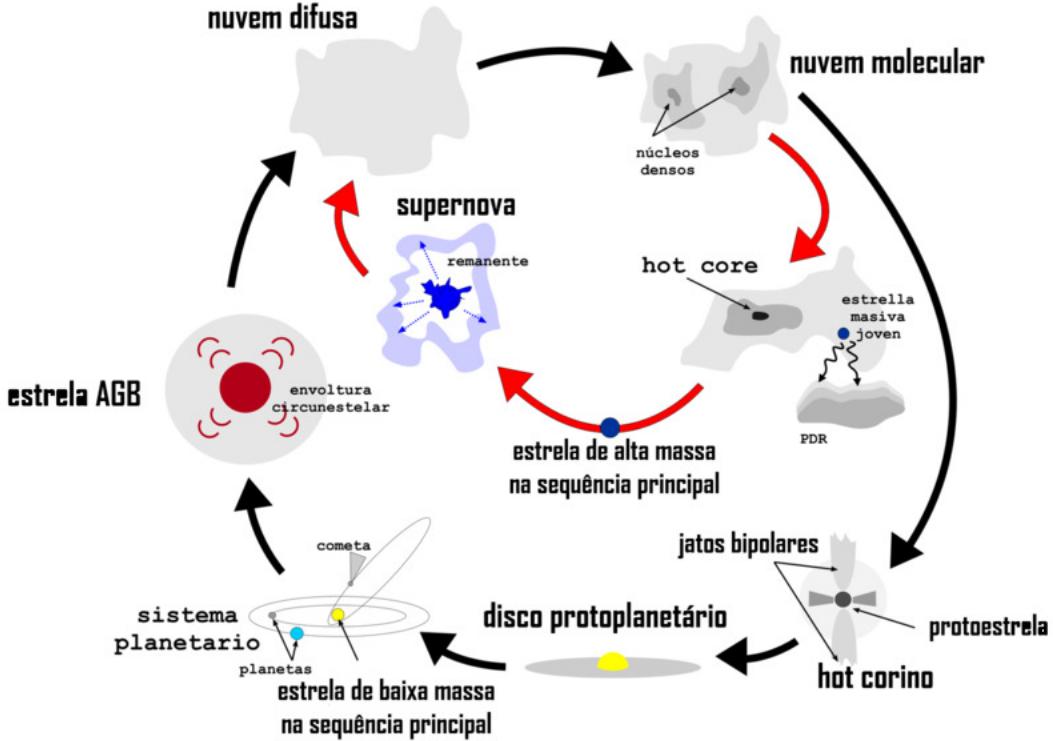


FIGURA 1.1: Ciclo de vida das estrelas e da matéria interestelar (Agúndez, 2009).

mais pesados, além de hidrogênio e hélio não consumidos que podem formar uma nova geração de estrelas.

1.2 Regiões circunstelares de formação estelar

Moléculas são formadas em todas as fases do ciclo do MI. No contexto dessa dissertação discutimos a astroquímica associada a regiões circunstelares de formação estelar. As fases de formação estelar são atualmente divididas em quatro estágios, classificados de acordo com a distribuição espectral de energia (SED, do inglês, *Spectral Energy Distribution*) e a quantidade de massa remanescente no disco circunstelar. As características dos quatro estágios, da classe 0 à III, são descritas a seguir conforme o trabalho de Maeder (2009).

- **Classe 0: Protoestrelas jovens com acreção**

Objetos na classe 0 de evolução são protoestrelas muito jovens ($\lesssim 10^4$ anos), com uma alta taxa de acreção de gás e poeira de formato ainda esférico. Mostram

altas emissões no infravermelho (IV) distante e no domínio submilimétrico (sub-mm) vindas de jatos protoestelares (JP) (Fig. 1.2). Os JP são grandes extensões de gás e poeira impulsionados a altas velocidades pelas protoestrelas e penetrando a nebulosa circundante.

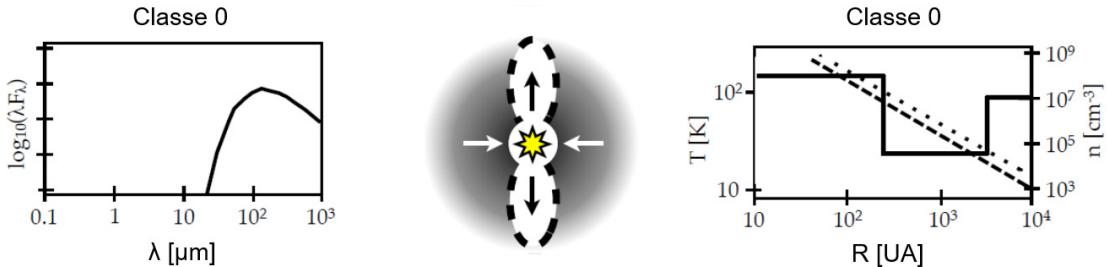


FIGURA 1.2: Desenho esquemático mostrando um objeto estelar na classe 0 de evolução, à esquerda sua SED e à direita suas propriedades físicas (temperatura e densidade) (Al-Edhari, 2016).

O envoltório interno de matéria é aquecido devido a proximidade à protoestrela desenvolvendo uma região onde os mantos de gelo dos grãos interestelares sublimam e populam a fase gasosa com moléculas. Um dos objetos na classe 0 mais estudados devido ao seu brilho e sua relativa proximidade (120 pc) ao Sistema Solar é a protoestrela IRAS 16293-2422 (Looney et al., 2000; Ceccarelli et al., 2000; Cazaux et al., 2003; Schöier et al., 2002; Jørgensen et al., 2016).

- **Classe I: protoestrelas evoluídas e com acreção**

A classe I corresponde às protoestrelas com uma forte emissão de IV (70 a 600 K), incluindo linhas de emissão fortes. A estrela não é visível porque ainda está imersa em gás e poeira, mas a acreção não é mais esfericamente simétrica (Fig. 1.3). Esta classe corresponde ao estágio avançado de acreção e possui duração entre 1 e 2×10^5 anos.

- **Classe II: estrelas T-Tauri clássicas**

A estrela é agora visível como uma estrela T Tauri clássica com temperatura entre 600 a 3000 K. Ela entrou na fase pré-sequência principal e tem idade de aproximadamente 10^6 anos. O disco nesta fase deve representar apenas 1% da massa da protoestrela, mas ainda é opticamente espesso e produz um grande excesso de emissão no IV. Processos químicos na superfície dos grãos nesta fase também se tornam importantes porque fôtons de UV e raios X conseguem penetrar o disco.

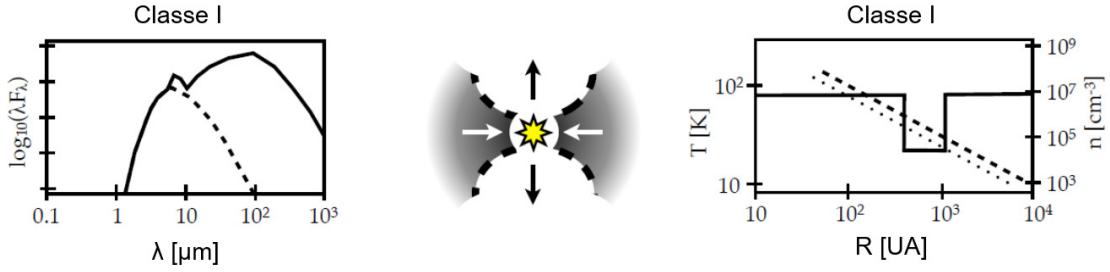


FIGURA 1.3: Desenho esquemático mostrando um objeto estelar na classe I de evolução, à esquerda sua SED e à direta suas propriedades físicas (temperatura e densidade) (Al-Edhari, 2016).



FIGURA 1.4: Desenho esquemático mostrando um objeto estelar na classe II de evolução, à esquerda sua SED e à direta suas propriedades físicas (temperatura e densidade) (Al-Edhari, 2016).

Observações com alta resolução espacial usando o telescópio ALMA (*Atacama Large Millimeter/submillimeter Array*) mostram múltiplas lacunas e anéis em vários discos protoplanetários, com emissão contínua de poeira no domínio do milimétrico (mm) entre 10 e 100 UA, sugerindo que discos protoplanetários em sistemas na Classe II já mostram indícios de formação planetária (Dong et al., 2018).

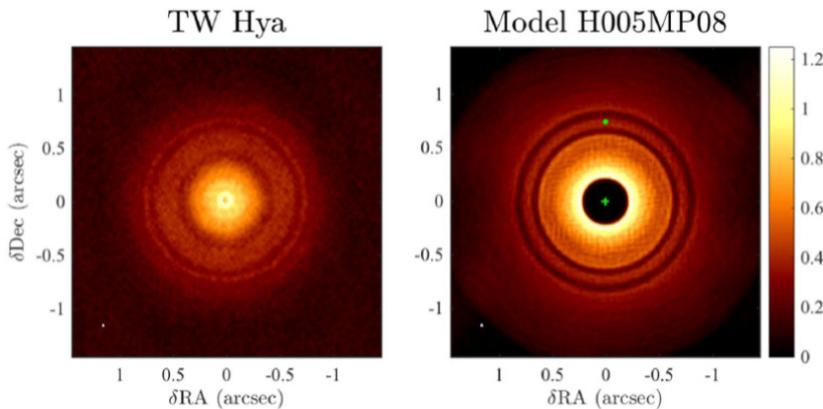


FIGURA 1.5: Comparação entre observações do ALMA do sistema da estrela T-Tauri TW Hydrae e um modelo que mostra uma possível formação planetária no disco (em verde) (Dong et al., 2018).

- **Classe III: estrelas T-Tauri avançadas**

Por fim, o último estágio representa estrelas T-Tauri avançadas. Na Classe III, a estrela está perto da sequência principal e mostra linhas de emissão fracas. A formação planetária está em uma fase avançada, o disco é opticamente fino e produz apenas um pequeno excesso de IV. A idade da estrela é tipicamente de 10^7 anos.

1.3 Reações químicas nas fases gasosa e condensada

Como consequência da gama de condições físico-químicas na qual o meio interestelar e circunstelar se apresentam, moléculas são formadas e encontradas em todas as fases da evolução estelar em diferentes níveis de complexidade estrutural. Espécies de 2 a 70 átomos são relatadas, totalizando até o momento 204 espécies detectadas no meio interestelar e circunstelar. A figura 1.6 apresenta o número cumulativo de moléculas interestelares conhecidas ao longo do tempo. Após o nascimento da radioastronomia molecular na década de 1960, houve em média 3.7 novas detecções por ano (McGuire, 2018).

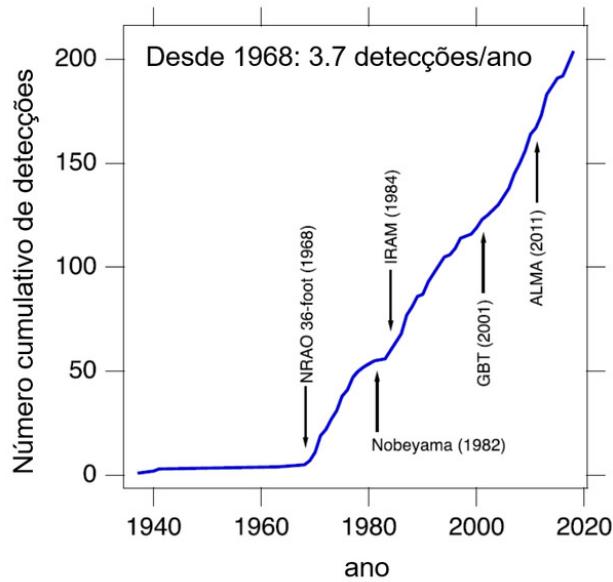


FIGURA 1.6: Número cumulativo de moléculas interestelares conhecidas ao longo do tempo e as datas de início de operação de uma série de importantes instalações para observação (McGuire, 2018).

Ao contrário da grande parte de reações que acontecem em solventes líquidos na Terra, no espaço a formação de moléculas ocorre na fase gasosa e em fase condensada.

As nuvens moleculares, por exemplo, podem ser protegidas da radiação UV e raios X emitidas pelas estrelas próximas devido a presença de grãos de poeira. A abundância de moléculas como CO ou HCN nessas regiões pode ser explicada por reações químicas na fase gasosa entre íons e moléculas simples (Tielens, 2013). A equação geral que descreve a maioria das reações na fase gasosa pode ser escrita como:



onde neste caso um átomo A está participando de uma reação de troca com a molécula BC para formar a molécula AB e o átomo C. A química da fase gasosa é um campo bastante consolidado na astrofísica. Muitos processos-chave já foram identificados e várias reações foram estudadas em laboratório, fornecendo os dados relevantes para a modelagem da evolução química de ambientes circunstelares (Schlemmer et al., 2014). No entanto, a química na fase gasosa não é suficiente para explicar a abundância de algumas moléculas simples, mais notavelmente a molécula mais abundante no meio interestelar, H₂, mas também outras moléculas importantes como H₂O, CO₂ e CH₃OH, além da formação de espécies maiores, como glicolaldeído CH₂OHCHO. Reações químicas na superfície congelada dos grãos interestelares (mantos) são o ponto de partida para explicar a existência dessas espécies no espaço (Oberg, 2016).

Os mantos congelados são formados em regiões onde a temperatura é baixa o suficiente para o material volátil presente na fase gasosa do meio se condensar na superfície dos grãos. Gelo de água é o constituinte mais abundante dos mantos, seguido de CO, CO₂, CH₄, NH₄ e CH₃OH. A formação de moléculas orgânicas complexas, espécies com mais de 6 átomos, ocorre quando o gelo na superfície dos grãos é dissociado em radicais depois de ser exposto a radiação UV ou raios X (Fig. 1.7).

Durante as fases iniciais da formação estelar, o processo de acreção começa a aglomerar os grãos de poeira e o material gasoso em direção à protoestrela. A medida que os grãos se aproximam, a temperatura aumenta, o gelo começa a aquecer e os radicais formados ganham mobilidade sobre o manto, eventualmente se encontrando para formar moléculas maiores e mais complexas. Atingindo a temperatura de sublimação do gelo de água (> 100 K), o manto sublima populando a fase gasosa com moléculas recém-formadas e as moléculas que não reagiram. Este modelo é suficiente para explicar as abundâncias observadas nos meios interestelar e circunstelar (Oberg, 2016).

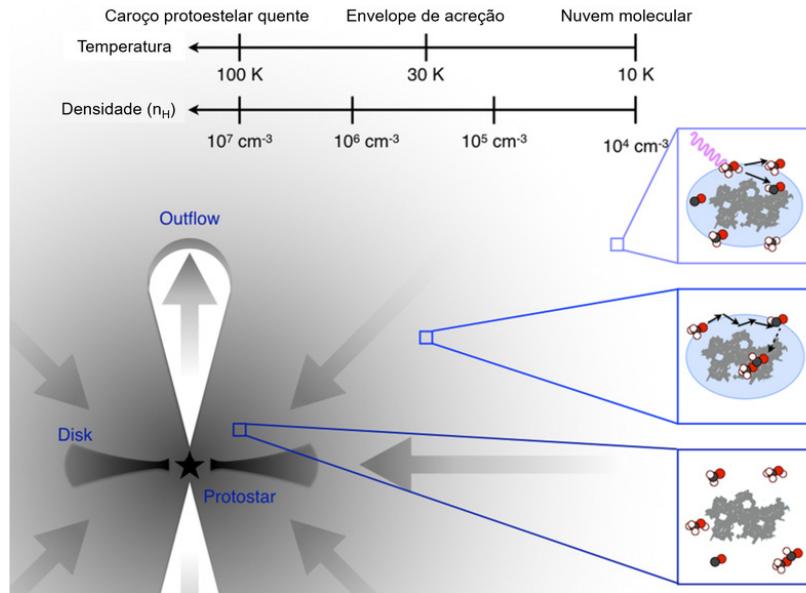


FIGURA 1.7: Formação de moléculas na superfície de grãos interestelares na região de um disco protoplanetário (Oberg, 2016).

1.4 Interações com raios X em ambientes circunstelares

Além da interação com fótons no UV e raios X, os gelos dos grãos interestelares podem ser expostos à raios cósmicos. Qual tipo de radiação é mais relevante para a química nos grãos em nuvens moleculares, envoltórios protoestelares e em discos protoplanetários ainda é uma questão em aberto. No entanto, discos protoplanetários são protegidos da radiação UV sobre a extensão radial devido a presença do material refratário dos grãos e, portanto, os raios X podem ser a fonte mais importante de dissociação molecular nos gelos (Oberg, 2016). Fótons de raios X de energia mais alta têm uma seção de choque menor, são menos atenuados e podem penetrar o disco de forma mais eficaz sem aquecer o gelo, dessa forma favorecendo as reações químicas nas moléculas condensadas.

A figura 1.8 mostra que conforme a distância à fonte de fótons aumenta, as temperaturas são suficientemente baixas para que a água congele sob a superfície dos grãos em todo o disco, e a camada dominada por raios X se sobreponha à região do gelo. A região onde os raios X são dominantes pode se estender a todo o plano médio (região cinza da figura 1.8) se o disco for protegido de raios cósmicos, como sugerido por estudos anteriores (Dupuy et al., 2018; Cleeves et al., 2013, 2015).

Recentemente, alguns estudos tem ampliado a discussão sobre os processos que os fótons de raios X podem induzir em discos protoplanetários (Dupuy et al., 2018; Walsh

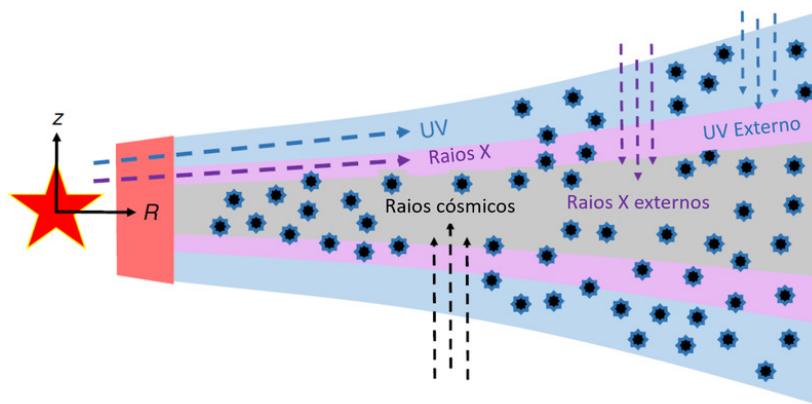


FIGURA 1.8: Representação esquemática de uma fatia vertical de um disco protoplanetário (Dupuy et al., 2018).

et al., 2010). O trabalho de Dupuy et al. (2018) mostra a eficiência da fotodessorção de gelo de água induzida por fótons de raios X. Os resultados sugerem que os modelos de regiões dominadas por raios X também podem incluir o processo de fotodessorção por raios X para avaliar sua relevância para a física e a química dos ambientes circunstelares.

1.5 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

Dentre as espécies presentes no meio interestelar e em ambientes circunstelares, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs, do inglês *polycyclic aromatic hydrocarbons*) despertam um interesse especial por representar a classe de moléculas orgânicas mais abundantes e estarem presentes nos mais diversos ambientes astronômicos (Tielens, 2013).

Os PAHs são essencialmente constituídos por átomos de carbono e hidrogênio dispostos em estruturas de múltiplos anéis aromáticos¹ (Fig. 1.9). No entanto, a substituição do hidrogênio por outros grupos ou a troca de um carbono do anel por outro átomo, como nitrogênio (N-PAH, *Nitrogen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons*) ou oxigênio (O-PAH), modifica o comprimento de ligação, distribuição de carga e simetria da rede aromática e, por consequência, a atividade no IV. Assim, o estudo dos PAHs com grupos substituídos pode explicar algumas assinaturas no MI que os PAHs formados apenas por anéis de carbono e hidrogênio não conseguem.

¹Anéis aromáticos são substâncias cíclicas e planares que contêm orbitais p com um número ímpar de pares de elétrons. Isso permite a formação de uma nuvem eletrônica deslocalizada que confere maior estabilidade ao composto devido a ressonância.

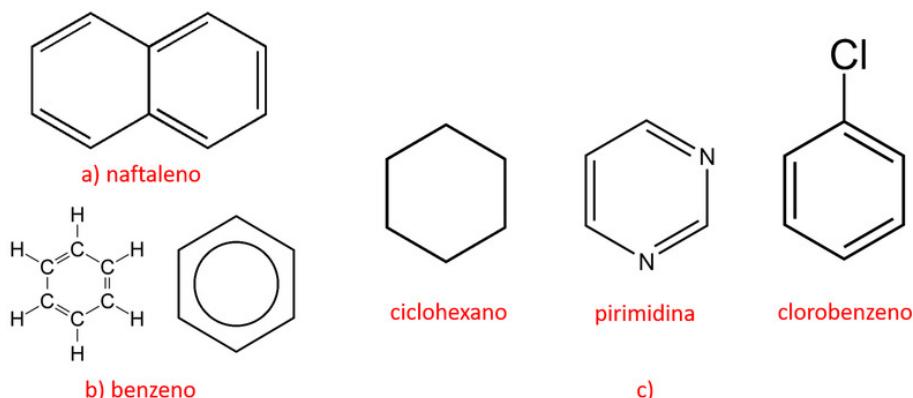


FIGURA 1.9: a) Naftaleno é a molécula mais simples do grupo dos PAHs, sendo composta por apenas dois anéis aromáticos. b) Duas formas de representar o benzeno, unidade básica dos PAHs. c) Estruturas que representam unidades menores de PAHs com grupos substituídos: ciclohexano (PAH completamente hidrogenado), pirimidina (N-PAH) e clorobenzeno.

Observa-se que os PAHs são responsáveis por uma série de processos relevantes dentro de um contexto astrofísico e astroquímico (Joblin & Tielens, 2011):

- Uma fração substancial do carbono no universo está contida nestes compostos.
- Uma fração substancial da radiação estelar e interestelar nos comprimentos de onda no UV-Visível (UV-Vis) é absorvida pelos PAHs e reemitida na região do IV médio, nas bandas vibracionais características em $3.3 \mu\text{m}$, $6.2 \mu\text{m}$, $7.7 \mu\text{m}$, $8.6 \mu\text{m}$ e $11.3 \mu\text{m}$.
- Moléculas de PAHs podem também apresentar assinaturas espectrais no UV devido às transições eletrônicas, mas não emitem na faixa rádio pois esta classe de compostos não possuem dipolo permanente. No entanto, se houver uma substituição de um átomo de H por um átomo, como o cloro ou por um grupo funcional, como a nitrila (CN), estes compostos poderão sofrer transições rotacionais emitindo nestes comprimentos de onda. A benzonitrila, precursora de PAHs, foi a primeira molécula aromática a ser detectada em radiofrequências (McGuire et al., 2018).
- PAHs contribuem para processos físicos chaves que afetam a estrutura básica e a evolução do meio interestelar das galáxias. Um desses processos, por exemplo, ocorre em regiões penetradas por fótons UV, onde os PAHs perdem elétrons pelo efeito fotoelétrico e aquecem eficientemente o gás interestelar.

1.5.1 Rotas de formação de PAHs no MI

PAHs são atualmente encontrados em quase todos os ambientes astronômicos, incluindo o meio interestelar difuso, nuvens moleculares, nebulosas de reflexão, algumas estrelas T-Tauri, várias estrelas Herbig AeBe, regiões H II, estrelas pós-AGB ricas em carbono, nebulosas planetárias ricas em carbono, algumas estrelas Wolf-Rayet ricas em carbono e remanescentes de novas e supernovas (Joblin & Tielens, 2011). Cada um desses objetos e ambientes possui propriedades físicas específicas e esta ampla gama de condições significa que a formação de moléculas, incluindo PAHs, pode ocorrer através de várias rotas diferentes. Se por um lado isso aumenta a probabilidade da formação de mais espécies no espaço, por outro a caracterização dos mecanismos de formação dessas espécies se torna muito mais complexa, já que as condições influenciam diretamente seus mecanismos de formação (Schaveling, 2016).

No caso dos PAHs, apesar dos muitos mecanismos propostos, suas rotas de formação permanecem indefinidas. Uma das principais questões em aberto é se os PAHs observados no MI são formados localmente ou se são transportados de outro ambiente onde foram formados previamente. Os dois ambientes mais plausíveis de formação de PAHs são a partir do material ejetado de estrelas, por exemplo em estrelas pós-AGB ricas em carbono, e em nuvens moleculares.

A formação de PAHs a partir da ejeção de massa estelar seria possível através de um processo similar à sua formação na Terra por combustão. As condições envolvem altas temperaturas (900 - 1100 K), altas densidades (10^8 - 10^{13} cm $^{-3}$) e uma composição química inicial rica em carbono e hidrogênio na fase gasosa, o que pode ser encontrado em estrelas pós-AGB ricas em carbono.

Já as condições físicas das nuvens moleculares não são comparáveis com nenhuma da Terra e as densidades e temperaturas variam muito. Em nuvens moleculares frias (10 K) apenas reações sem uma barreira energética poderiam ocorrer. Em nuvens moleculares mais difusas com fótons UV presentes, a fotólise do acetileno (HC≡CH) poderia levar ao crescimento do anel através da adição de etinil (HC≡C \bullet). Benzeno é abundante em nuvens moleculares, e poderia ser formado em nuvens moleculares frias através deste mecanismo. A partir dele, a formação sucessiva de anéis pode ocorrer.

O mecanismo de formação inclui reações sequenciais envolvendo o crescimento de espécies menores até a formação de espécies maiores de PAHs, reações de polimerização ou a fragmentação de folhas de grafite (Fig. 1.10).

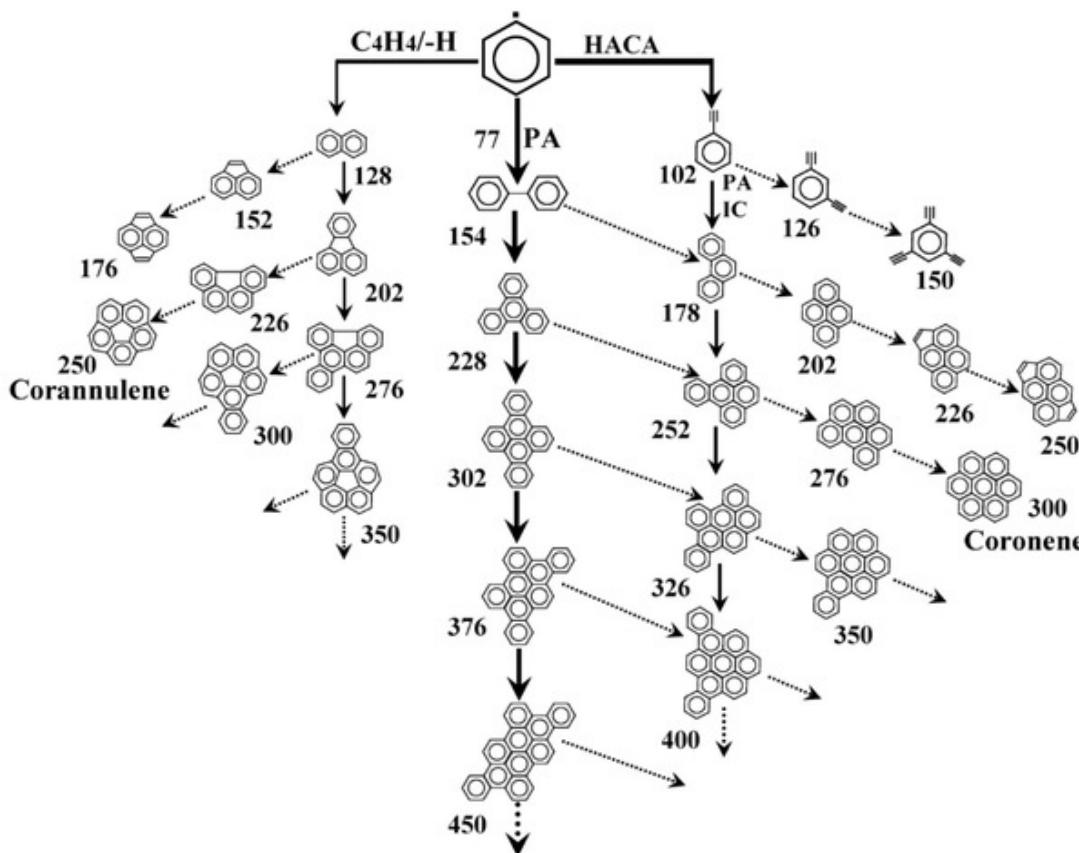


FIGURA 1.10: Rotas de reação para a formação de PAHs a partir de radicais fenil ($C_6H_5^\bullet$) partindo de locais com fusão simples, duplas e triplas e os produtos correspondentes. HACA corresponde a sigla: abstração de hidrogênio-adição de acetileno (*hydrogen abstraction-acetylene addition*) (Shukla & Koshi, 2010).

1.6 Motivação do Trabalho

Este trabalho trata do estudo experimental da molécula precursora de PAHs clorados, onde há substituição de um hidrogênio por um átomo de cloro, isto é, o clorobenzeno, C_6H_5Cl . Uma forma de entender como a substituição do carbono ou hidrogênio por outros átomos modifica as propriedades do anel é estudar as unidades menores dessas estruturas. Experimentos envolvendo a interação de raios X com o tolueno ($C_6H_5CH_3$), a pirimidina (C_4H_4N) e o ciclohexano (C_6H_{12}) foram feitos afim de elucidar o comportamento e estabilidade de PAHs nitrogenados, metilados e hidrogenados, (Mendoza et al., 2013; Monfredini et al., 2016; Quitián-Lara et al., 2018) respectivamente.

1.6.1 Detecções de moléculas cloradas

A primeira detecção de uma molécula clorada no MI foi feita por Blake et al. (1985), com a descoberta de transições no rádio pertencentes ao cloreto de hidrogênio (HCl). Observações ainda na década de 80 realizadas por Cernicharo & Guelin (1987) identificaram a presença de sais clorados (NaCl , AlCl e KCl) no envelope circunstelar da fonte IRC+10216 . No entanto, apenas a partir de 2010 novas moléculas cloradas vêm sendo detectadas. A tabela 1.1 lista as moléculas cloradas detectadas nos meios interestelar e circunstelar.

TABELA 1.1: Moléculas cloradas identificadas no meio interestelar e circunstelar e o correspondente ano de detecção.

| número de átomos | | | | |
|-----------------------|--------------------------------|---|-------------------------------|--|
| 2 | 3 | 4 | 5 | |
| HCl (1985) | H_2Cl^+ (2010) | – | CH_3Cl (2017) | |
| NaCl (1987) | | | | |
| AlCl (1987) | | | | |
| KCl (1987) | | | | |
| HCl^+ (2012) | | | | |

Duas espécies HCl^+ e H_2Cl^+ relacionadas ao cloreto de hidrogênio foram observadas no MI, relatadas nos trabalhos de De Luca et al. (2012); Lis et al. (2010). Bockelée-Morvan et al. (2014) realizou observações dos cometas 103P/Hartley 2 e C/2009 P1 com o objetivo de medir as abundâncias de HCl e HF em gelos cometários, mas o HCl não foi detectado. A primeira de detecção de cloreto de hidrogênio em cometas foi feita posteriormente no trabalho de Dhooghe et al. (2017) na coma do cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P/C-G) através da missão cometária *in situ* Rosetta.

Kama et al. (2015) estudaram a depleção de HCl no disco protoestelar, OMC-2 FIR 4, através de um modelo químico de grãos e gás. Os resultados indicam que a hidrogenação de cloro atômico na superfície dos grãos em nuvens moleculares densas captura pelo menos 90% do cloro volátil em gelo de HCl , onde permanece no estágio protoestelar. Cerca de 10% do cloro está em forma atômica gasosa e o HCl em fase gasosa é um reservatório insignificante.

Recentemente, clorometano (CH_3Cl) foi a primeira molécula orgânica clorada detectada no MI no conteúdo gasoso do disco da protoestrela IRAS 16293-2422 e na coma do cometa 67P/C-G. A descoberta revela que moléculas orgânicas halogenadas tem

mecanismos de formação bastante viáveis em ambientes pré-planetários (Fayolle et al., 2017).

1.6.2 A molécula alvo: clorobenzeno

Como discutido, a procura por moléculas cloradas no MI têm sido altamente enfatizada nos últimos anos, assim como o interesse que os raios X podem desempenhar nesse meio (Lis et al., 2010; De Luca et al., 2012; Kama et al., 2015; Dhooghe et al., 2017; Fayolle et al., 2017; Dupuy et al., 2018). Neste contexto, visamos estudar experimentalmente a interação de fótons de raios X com a molécula de clorobenzeno no contexto de diferentes ambientes circunstelares (Fig. 1.11).

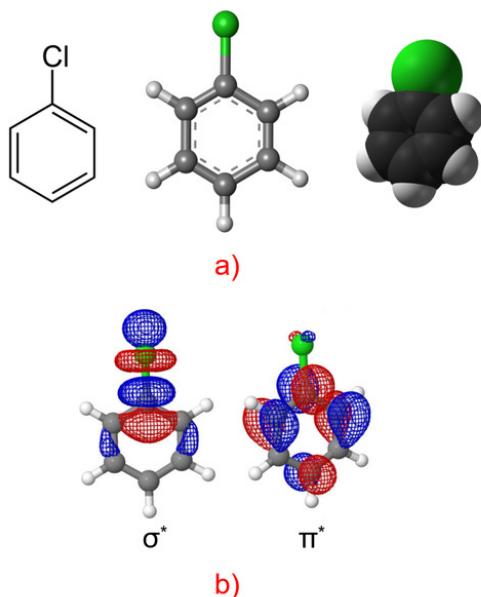


FIGURA 1.11: Clorobenzeno (C_6H_5Cl) consiste em um anel aromático com um átomo de cloro substituindo um dos hidrogênios laterais do anel. a) três formas de visualizar sua estrutura. b) Visualização da densidade eletrônica dos dois orbitais moleculares do clorobenzeno de mais baixa energia não ocupados: orbital de simetria σ^* e orbital de simetria π^* .

Foram realizados experimentos com o clorobenzeno na fase gasosa, com o objetivo de estudar a estabilidade da molécula e fornecer dados experimentais que viabilizem sua possível detecção. Já na fase condensada, simulamos quais reações o clorobenzeno poderia desencadear se estivesse congelado nos mantos de grãos circunstelares e interestelares.

Capítulo 2

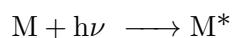
Fundamentos teóricos

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos relacionados aos processos de fotoabsorção, fotoionização e fotodissociação, além de mecanismos de decaimento. Esses processos são resultantes da interação da radiação com a matéria e podem ser usados para caracterizá-la através de técnicas experimentais. Os resultados apresentados nesta dissertação foram estudados através de duas dessas técnicas que também são discutidas neste capítulo: a espectroscopia de absorção de raios X e a espectrometria de massa.

2.1 Interação da radiação com a matéria

A fotoabsorção ocorre quando o átomo ou molécula M absorve um fóton com energia $E = h\nu$ promovendo um elétron de um orbital inicial para um orbital de energia maior (fotoexcitação), ou para o contínuo (fotoionização).

Se este elétron é promovido para um orbital não ocupado, a molécula permanece num estado eletrônico neutro e o processo é chamado de fotoexcitação:



A fotoionização de uma molécula ocorre devido a remoção de um fotoelétron de valência ou de camada interna para o contínuo:



Para o caso de uma molécula, podemos listar o seguinte conjunto de orbitais passíveis de ocupação após a excitação de um elétron de camada interna (1s): orbitais moleculares (OM) não-ocupados (σ^* e π^*), estados de Rydberg, ressonância de forma e o contínuo de ionização (Fig. 2.1).

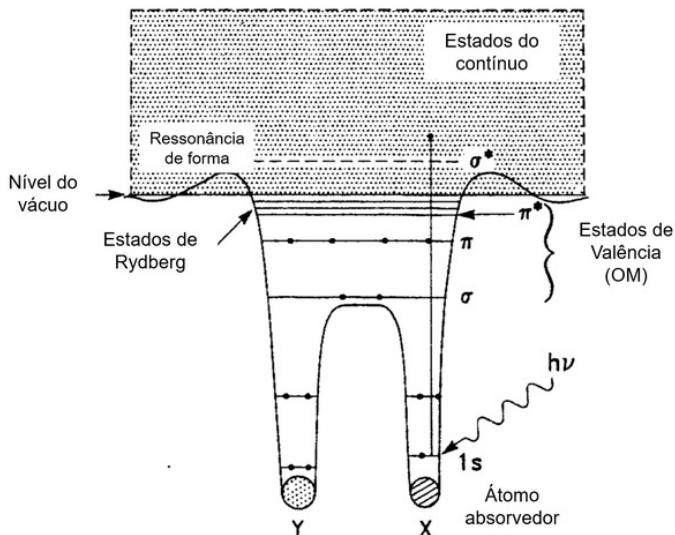


FIGURA 2.1: Representação esquemática do processo de fotoabsorção para uma molécula diatômica. Adaptado de Stöhr (1992) e Rocco & Schlindwein (1992).

Uma molécula, ocupando um estado excitado a partir da excitação de um elétron de camada interna, adquire um excesso de energia que pode ser dissipada através de um processo de relaxação. A vacância deixada pela transição é preenchida dentro de alguns fentossegundos (10^{-15} s) por elétrons de níveis superiores através de dois mecanismos principais de relaxação, mostrados na figura 2.2.

À esquerda da figura 2.2 temos a fluorescência de raios X, onde ocorre a transição eletrônica de um elétron de um nível mais energético para a vacância deixada pelo elétron que foi excitado. Quando a energia do fóton absorvido corresponde à diferença de energia entre os níveis envolvidos, temos uma ressonância. O segundo modo de decaimento é não-radiativo e é chamado de processo Auger, no qual um elétron de um nível superior preenche o orbital vazio e, ao mesmo tempo, a energia é transferida para outro elétron que é arrancado do átomo ou da molécula; esse segundo elétron ejetado é chamado de elétron Auger. No regime dos raios X duros (> 2 keV) a fluorescência é o processo que governa o decaimento do estado excitado, enquanto nos raios X moles o processo Auger

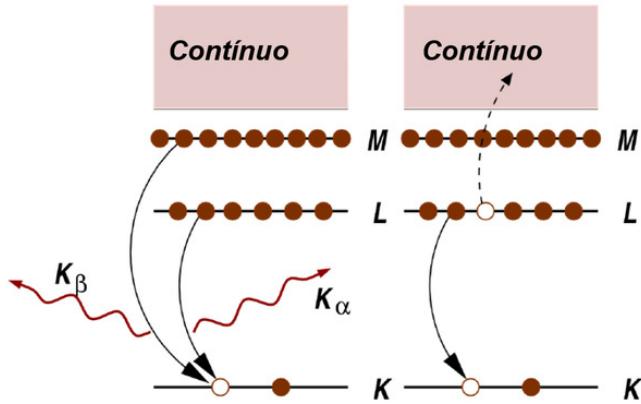


FIGURA 2.2: Esquema dos processos de relaxação eletrônica: fluorescência de raios X (à esquerda) e processo Auger (à direita) (Newville, 2004).

é predominante (Newville, 2004). Para $Z < 30$, o processo Auger é favorecido devido a regras de seleção de dipolo que proíbem a fluorescência para transições que envolvam estados de mesmo momento angular (por exemplo, $2s \rightarrow 1s$).

2.2 Espectroscopia de absorção de raios X

O princípio da técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês *X ray Absorption Spectroscopy*) consiste na análise dos processos de fotoexcitação e fotoionização induzidos por fôtons de raios X absorvidos por um átomo ou molécula através da variação do coeficiente de absorção ($\mu(E)$) em função da energia do fôton incidente. De acordo com a Lei de Beer (Eq. 2.1), se um feixe de fôtons de raio X de energia E com intensidade I_0 incide sobre uma amostra, como mostrado esquematicamente na figura 2.3, a quantidade de fôtons absorvidos dependerá da molécula absorvedora, isto é, da sua seção de choque de absorção $\sigma_{ab}(E)$ (cm^2), da densidade numérica n (cm^{-3}) e da espessura $l(\text{cm})$ da amostra (Schnohr & Ridgway, 2015), dada por

$$I(E) = I_0 e^{-\sigma_{ab}(E)nl} \quad (2.1)$$

O coeficiente de absorção $\mu(E) = \sigma_{ab}(E)n$.

Um dos fenômenos físicos decorrente da fotoabsorção é o efeito fotoelétrico causado por fôtons com energia suficiente para ionizar uma molécula retirando elétrons tanto das camadas de valência quanto das camadas internas dos átomos que compõe a molécula.

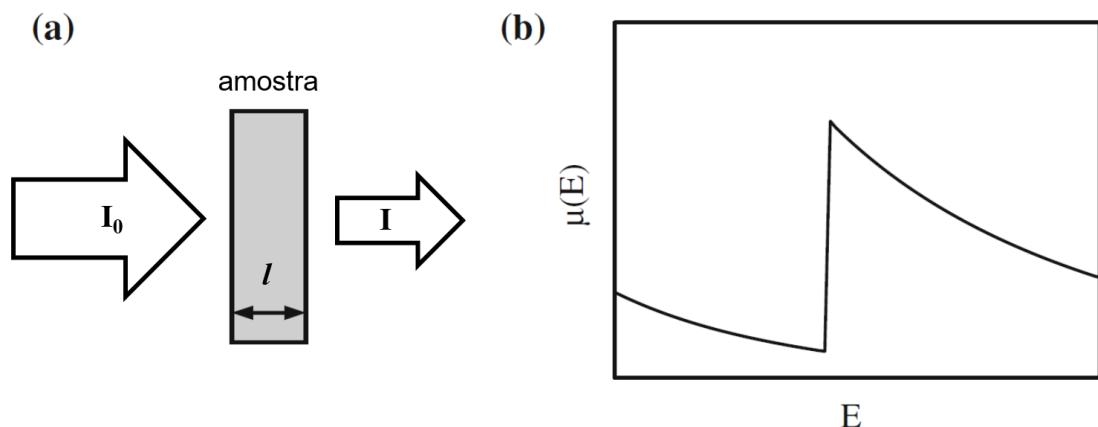


FIGURA 2.3: a) Esquema de um feixe de raios X (I_0) incidindo sobre uma amostra de espessura l , sendo absorvido e saindo com uma menor intensidade, I . b) O Coeficiente de absorção $\mu(E)$ em função da energia dos fótons aumenta próximo a uma borda de absorção de um dado átomo que compõe a molécula. (Schnohr & Ridgway, 2015).

Neste processo, um fóton de raio X, com energias tipicamente da ordem de 1 a 35 keV, é absorvido pela molécula levando um elétron de um nível quântico muito próximo ao núcleo (tal como o nível 1s ou 2p) para níveis superiores.

Quando a radiação incidente tem energia igual a energia de ligação do elétron de camada interna, há um aumento acentuado na absorção, conhecido como borda de absorção, que corresponde a promoção do elétron desse nível eletrônico a orbitais moleculares não ocupados e ao contínuo. Como cada espécie atômica possui níveis eletrônicos com energia de ligação bem definidas e tabeladas, pode-se selecionar o elemento para análise através do ajuste da energia dos raios X para a borda de absorção apropriada, o que confere à técnica uma alta especificidade (Newville, 2004).

A figura 2.4 mostra a seção de choque de fotoabsorção $\sigma_{ab}(E)$ na borda de absorção da camada interna do carbono, C 1s, para a molécula de benzeno (obtidos do banco de dados para excitações de camada interna¹) e na borda do cloro, Cl 1s, para o clorobenzeno. A seção de choque cai exponencialmente com a energia dos fótons. Como a energia de ligação para elétrons na camada interna do cloro (2822 eV) é maior que de elétrons na camada interna do carbono (284 eV), a seção de choque de fotoabsorção do clorobenzeno na camada do Cl 1s é muito menor.

¹Grupo Hitchcock: <http://unicorn.mcmaster.ca/corex/cedb-title.html>

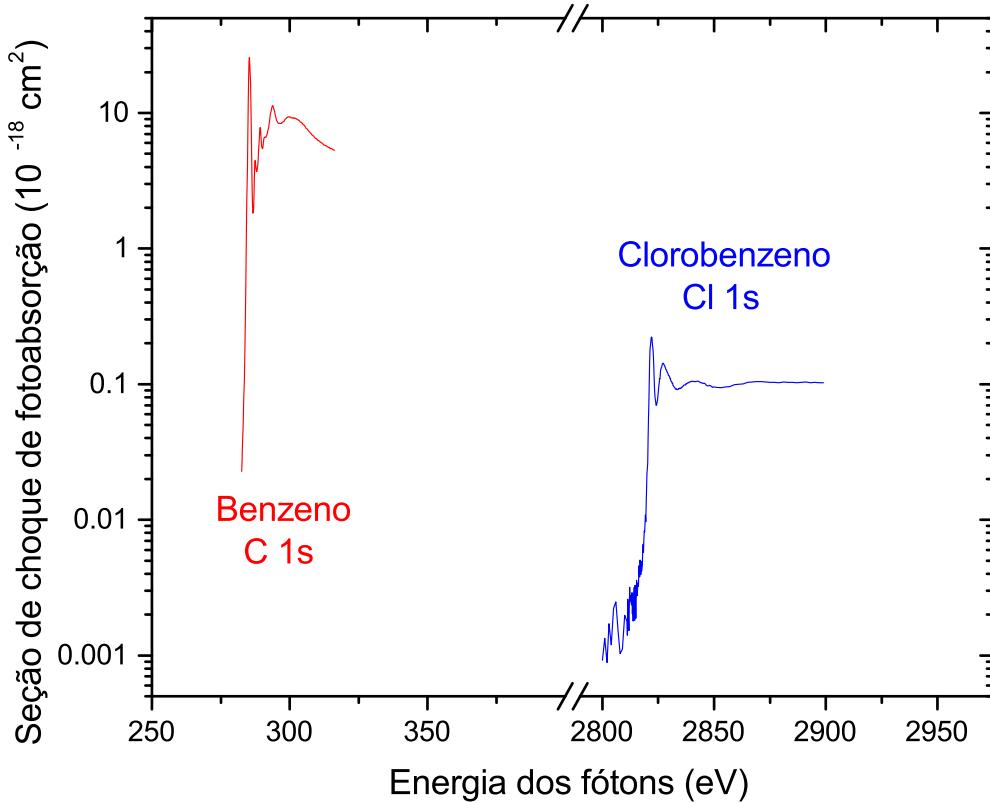


FIGURA 2.4: Seção de choque de fotoabsorção para excitações de camada interna. Excitações da camada interna do carbono, C 1s, para o benzeno e na camada interna do cloro, Cl 1s, na molécula de clorobenzeno.

2.2.1 Espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina: NEXAFS

A espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina (NEXAFS, do inglês *Near Edge X-ray Fine Structure*) compreende a região onde ocorrem as oscilações (estrutura fina) do coeficiente de absorção e se estendem a partir da borda de absorção a até + 50 eV no espectro de absorção de raios X. A técnica costuma ser chamada pelos acrônimos NEXAFS e XANES. Os dois termos correspondem ao mesmo fenômeno físico, oscilações no espectro causadas pela absorção de um fóton logo após a borda de absorção. (Bunker, 2010).

O espectro NEXAFS (Fig. 2.5) corresponde à região do espectro de fotoabsorção que reflete as oscilações causadas pela excitação dos elétrons de camada interna para estados discretos como orbitais moleculares de simetria antiligante (σ^* e π^*) e estados de Rydberg, e transições sobrepostas ao contínuo de ionização.

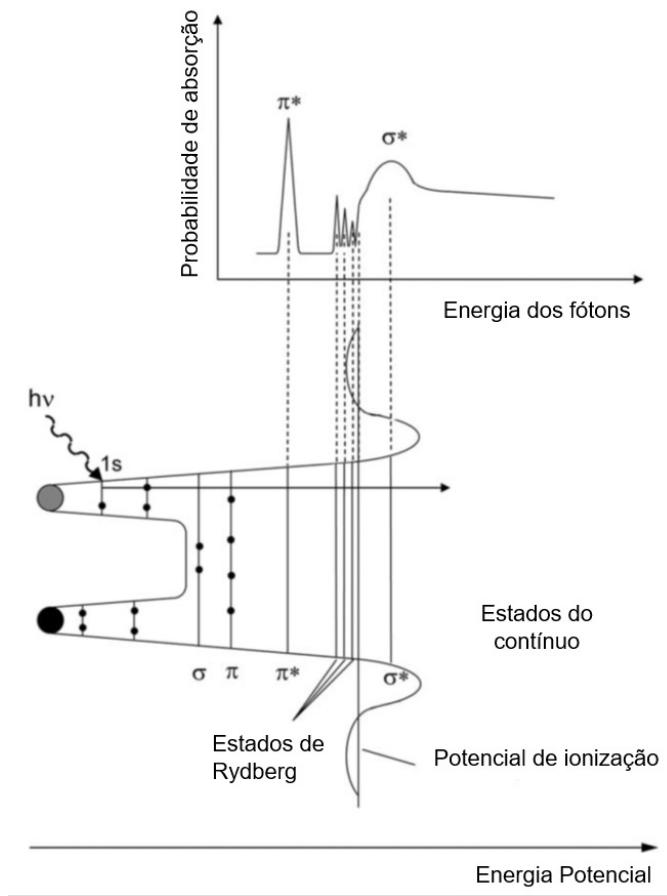


FIGURA 2.5: Esquema mostrando a origem dos padrões observados no espetro de NEXAFS (acima) devido a transição de um elétron proveniente da camada 1s para orbitais moleculares não ocupados (Hähner, 2006).

A largura medida de uma ressonância é determinada por vários fatores, como a resolução do instrumento, o tempo de vida no estado excitado e o movimento vibracional da molécula que leva a um alargamento assimétrico das bandas. O tempo de vida do estado final, por exemplo, é determinado pelo tempo de decaimento do átomo ou molécula de um dado estado excitado para o estado fundamental, cujo inverso é o coeficiente de Einstein A (s^{-1}), definido como a probabilidade da transição ocorrer. As ressonâncias de simetria π^* possuem um tempo de vida muito curto causando um alargamento pequeno do pico no espetro. No caso das ressonâncias de bandas largas, que surgem de transições para orbitais de simetria σ^* próximos ao contínuo, a probabilidade de decaimento do elétron para o estado do contínuo aumenta e a largura da linha é maior (Hähner, 2006).

2.3 Espectrometria de massa por tempo de voo

O conceito de espectrometria de massa é relativamente simples: um composto é ionizado (método de ionização), fragmentado devido a ionização, os íons são separados com base na razão de massa/carga (m/z) (método de separação de íons) e o número de íons representando cada unidade de m/z é registrado como um espectro de massa (Silverstein et al., 2015). Há vários métodos de ionização e vários métodos para separar os íons resultantes, mas todos os espetrômetros de massa compartilham componentes em comum como mostrado na figura 2.6).

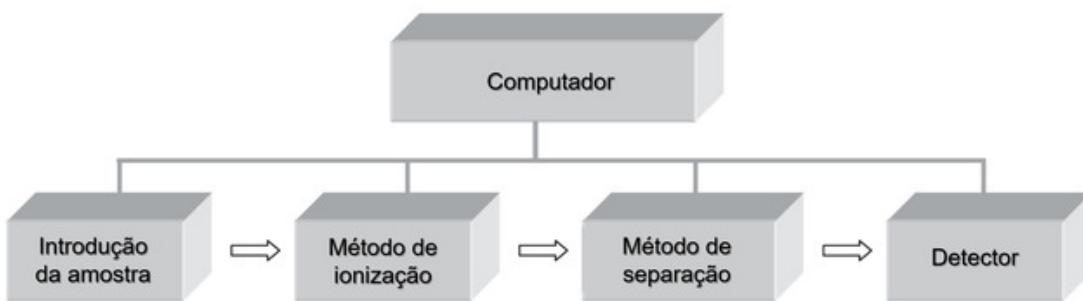


FIGURA 2.6: Diagrama de blocos mostrando as partes principais que compõem um espetrômetro de massa.

As etapas de registro de um espectro de massa no espetrômetro de massa por tempo de voo, instrumento utilizado neste trabalho, incluem a introdução da amostra na câmara de análise do espetrômetro onde ela é submetida a interação com um agente ionizante (elétrons, íons ou fôtons). O agente ionizante empregado em nossos experimentos foram fôtons de raios X. Após a fotoabsorção, as ligações químicas da molécula se quebram e ela é fotodissociada:



Fragments iônicos menores de carga positiva, negativa e neutros são gerados no processo, mas geralmente os espectros de íons positivos são mais estudados. Em seguida, para separar os fragmentos segundo a razão m/z , utilizou-se o método de separação por um analisador a tempo de voo (TOF, do inglês *time-of-flight*). Analisadores TOF têm como princípio a determinação do tempo de voo dos íons para identificar sua massa. Para um TOF linear de simples estágio ², conhecendo os tempos de partida e chegada

²onde é aplicado apenas uma diferença de potencial

dos íons emitidos é possível calcular seu tempo de voo, t , e a razão m/z , a partir das seguintes relações:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = zV \quad (2.2a)$$

$$\frac{m}{z} = \frac{2V}{v^2} \rightarrow v = \frac{d}{t} \quad (2.2b)$$

$$\frac{m}{z} = \frac{2V}{\left(\frac{d}{t}\right)^2} \quad (2.2c)$$

onde E_c é a energia cinética do íon, m sua massa, v sua velocidade, z sua carga, V é o potencial ao qual o íon é submetido e d é a distância entre os fragmentos e o detector. A relação de proporcionalidade entre a razão m/z e o tempo de voo (Eq. 2.2c) permite identificar os íons: quanto mais leve os fragmentos, mais rápidos eles são. Após a separação, os íons chegam ao detector e os dados adquiridos durante a aquisição são registrados para serem tratados e analisados na forma de um espectro de massa.

Capítulo 3

Metodologia Experimental

3.1 Radiação Síncrotron

Partículas carregadas emitem radiação a medida que espiralam em torno de um campo magnético. Em velocidades não relativísticas, ocorre a emissão de radiação ciclotrônica, enquanto em velocidades relativísticas o resultado é a emissão síncrotron (Fig. 3.1). A forma relativística da equação de movimento de uma partícula em um campo magnético é dada por:

$$\frac{d}{dt}(\gamma m \mathbf{v}) = \frac{q}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (3.1)$$

onde \mathbf{v} é o vetor velocidade da partícula de carga q , \mathbf{B} é o vetor campo magnético, m é a massa, e γ é o fator de Lorentz.

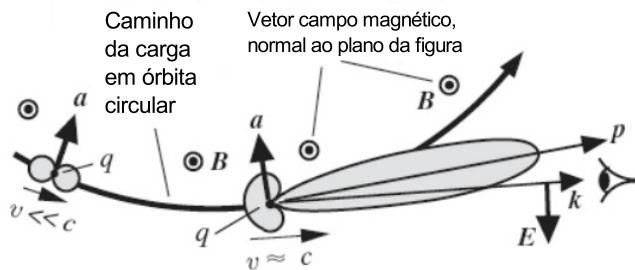


FIGURA 3.1: Padrão de radiação de uma carga positiva movendo-se com velocidade v em um círculo, na presença de um campo magnético \mathbf{B} direcionado para fora da folha. Para $v \ll c$ o padrão de radiação é o toroide à esquerda. Para $v \approx c$, a radiação é fortemente concentrada para a frente do movimento.

As principais propriedades da radiação síncrotron incluem grande luminosidade, alto grau de colimação devido ao efeito relativístico, estrutura pulsada, sintonia contínua e alta polarização confinada ao plano da órbita percorrida pelas partículas carregadas (Mundim 2007).

A emissão síncrotron é uma componente importante de radiação em ambientes astrofísicos e cobre uma ampla faixa do espectro eletromagnético. São observadas fontes que emitem desde o IV (0.1 eV) até raios gama duro (100 000 eV). A nebulosa do Caranguejo (Fig. 3.2) é o principal objeto astrofísico onde é possível observar a emissão de radiação síncrotron em vários comprimentos de onda. Devido a presença de um pulsar no centro da nebulosa responsável por um alto campo magnético de 10^{12} Gauss, o objeto emite radiação síncrotron na faixa dos raios X e raios gama, mas também há emissão em comprimentos de onda menos energéticos (Fig. 3.3).

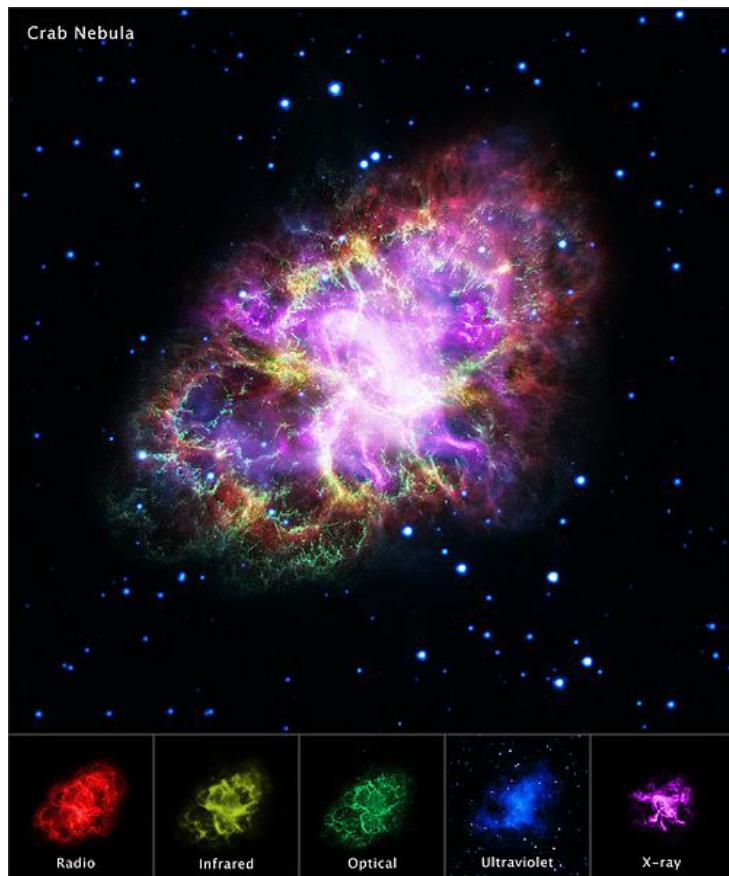


FIGURA 3.2: Imagem combinada da Nebulosa do Caranguejo usando dados de cinco diferentes telescópios: Very Large Array (radio) em vermelho; Telescópio Espacial Spitzer (infravermelho) em amarelo; Telescópio Espacial Hubble (visível) em verde; XMM-Newton (ultravioleta) em azul; Observatório de raios X Chandra (raios X) em roxo (Dubner, G. et al., 2017).

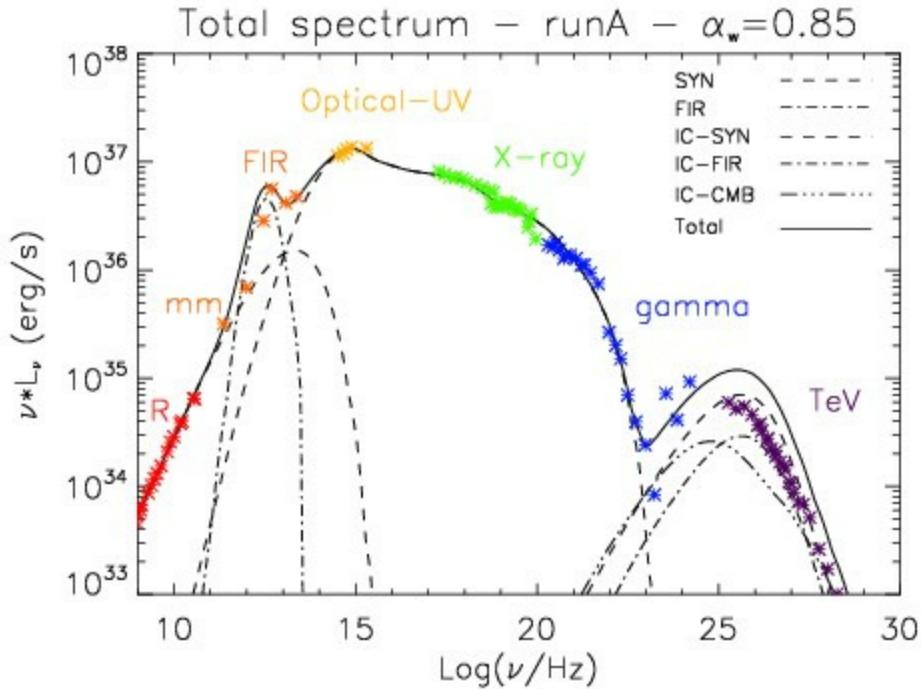


FIGURA 3.3: Distribuição espectral de energia (SED), para fótons da Nebulosa do Caranguejo em 19 ordens de grandeza em frequência (rádio até raios gama de energia da ordem de TeV). (Chen et al., 2004).

Em laboratório, a radiação síncrotron gerada em aceleradores de partículas tem por objetivo cobrir regiões mais energéticas do espectro eletromagnético, como UV ou raios X, que são mais difíceis de serem obtidas por outros métodos. A energia dos fótons gerados depende da intensidade do campo magnético e a energia das partículas aceleradas.

3.1.1 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde foram conduzidos os experimentos deste trabalho, consiste em um anel de segunda geração de radiação síncrotron. O LNLS está em operação desde 1997 e em agosto de 2019 será substituído por uma nova fonte de luz, batizada de Sirius, em referência a estrela mais brilhante no céu de mesmo nome. A nova máquina é um anel de terceira geração, tem 165m de diâmetro e operará com uma energia de 3 GeV.

A máquina atual de geração de radiação síncrotron do LNLS chama-se UVX (Fig. 3.4), possui 30 m de diâmetro e opera com uma energia de 1.37 GeV. A UVX chegou a operar com até 15 linhas de luz cobrindo energias desde alguns eV até dezenas de keV.



FIGURA 3.4: Foto do acelerador síncrotron UVX, primeira fonte de luz síncrotron do Brasil.

Podemos entender um acelerador de partículas que produz radiação síncrotron, como o UVX do LNLS, a partir de três partes principais: o acelerador linear, o acelerador circular intermediário e o anel de armazenamento (Fig. 3.5).

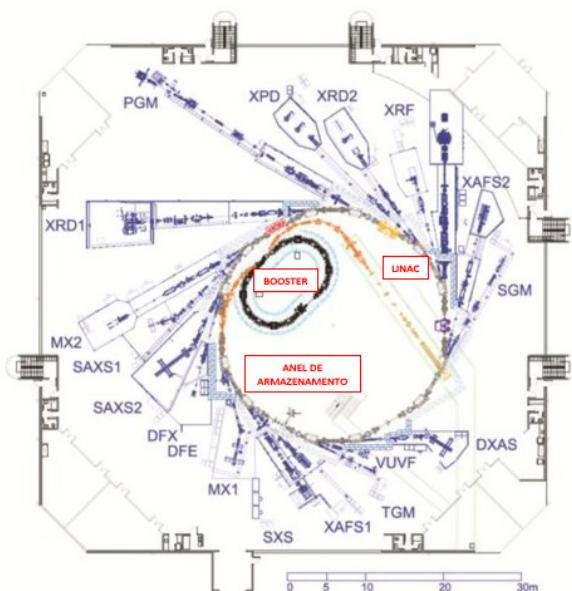


FIGURA 3.5: Esquema mostrando o acelerador linear (LINAC), o acelerador circular (Booster), o anel de armazenamento e as linhas de luz do UVX no LNLS.

As cargas aceleradas, principalmente elétrons, são produzidos a partir de uma placa metálica e acelerados em trajetória reta no acelerador linear (LINAC). Em seguida, os elétrons com energias da ordem de 100 MeV são injetados no acelerador circular intermediário, também chamado de *Booster*, que através da sua estrutura circular amplia energia dos elétrons até 500 MeV e os direciona para o anel de armazenamento. Os elétrons orbitando no anel de armazenamento atingem velocidades relativísticas da ordem de 1 GeV. A radiação síncrotron gerada nesse processo é então transmitida através de linhas de luz equipadas com espelhos para focalizar o feixe e monocromadores que selecionam o comprimento de onda da radiação de interesse para as estações de trabalho, onde os experimentos são feitos.

3.1.2 Linha de Luz SXS

Os experimentos deste trabalho foram conduzidos na linha de luz SXS, do inglês *Soft X-rays Spectroscopy*. Os componentes da SXS, vistos na figura 3.6, correspondem a: (a) sessão inicial, (b) espelho focalizador, (c) monocromador de duplo cristal e (d) estação de trabalho.

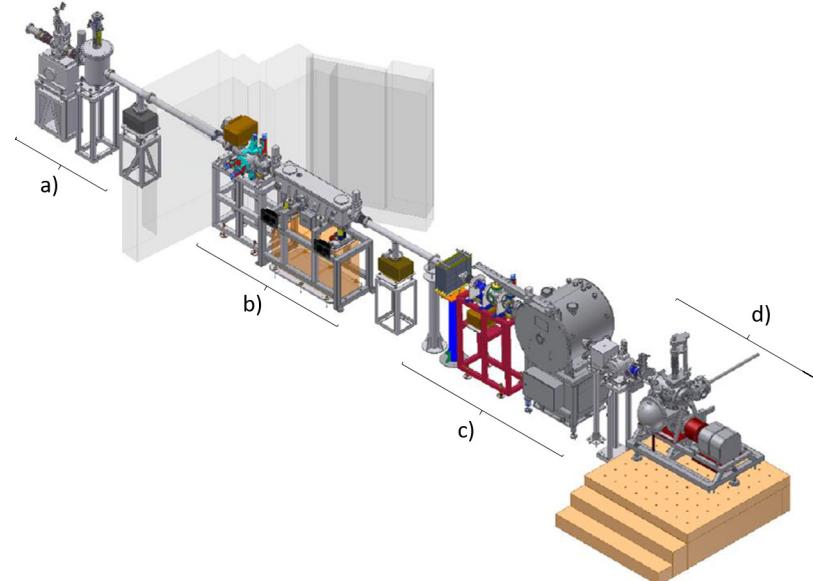


FIGURA 3.6: Esquema mostrando a linha de luz SXS: (a) sessão inicial, (b) espelho focalizador, (c) monocromador de duplo cristal e (d) estação de trabalho (Simões, 2013).

A linha SXS é uma estação experimental que opera na região dos raios X moles (1 a 5 keV). Para focalizar o feixe de fótons na amostra, a linha conta com um espelho toroidal (1010 x 100 x 100 mm) com cobertura de níquel e refrigerado a água. O ângulo

de incidência do espelho é de 0.6° e o tamanho do foco é de 0.6×1.2 mm (FWHM vertical \times horizontal) na posição da amostra. O monocromador é de cristal duplo com quatro pares de cristais disponíveis para trabalho: YB₆₆(400), Berilo(10-10), InSb(111) e Si(111). A figura 3.7 mostra o fluxo de fótons na posição da amostra para os diferentes cristais.

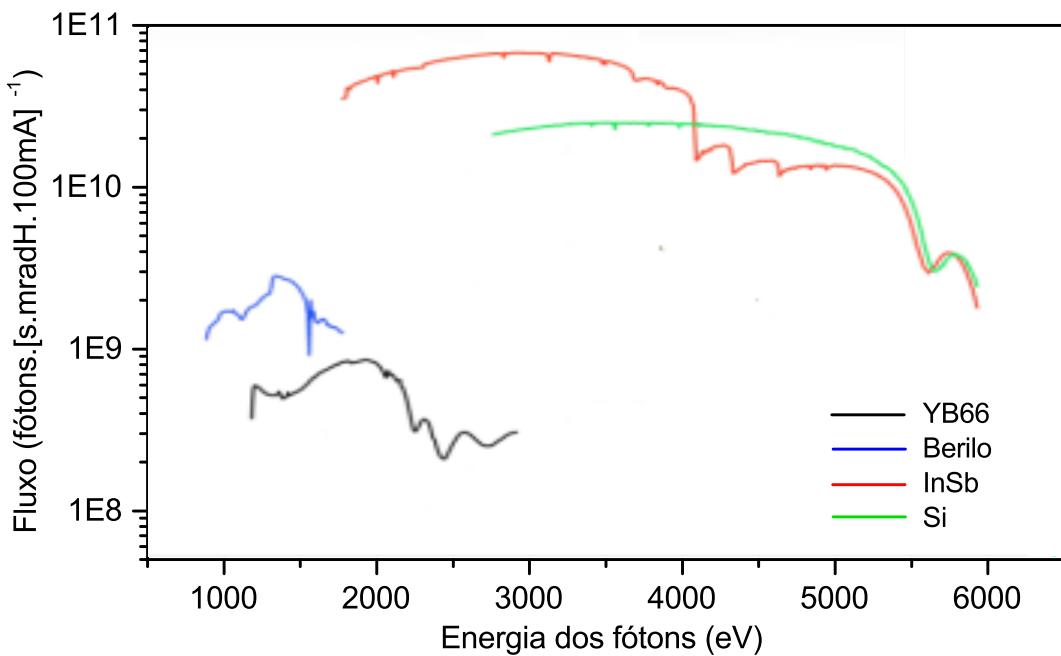


FIGURA 3.7: Fluxo de fótons na posição da amostra para os diferentes cristais da linha SXS.¹

Utilizamos o cristal de Si (faixa de energia: 2.0 a 5.5 keV) para estudos na borda do Cl 1s, que possui pico de absorção máxima em torno de 2822 eV. A resolução em energia utilizando este cristal é $\Delta E/E = 10^{-4}$.

3.2 Espectroscopia de absorção de raios X

3.2.1 Aquisição dos espectros

Um esquema da estação de trabalho utilizada para as medidas de espectroscopia NEXAFS pode ser visto na figura 3.8.

A figura 3.9 mostra um zoom da região dentro da câmara com os principais componentes usados para realizar as medidas NEXAFS.

¹<https://www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/sxs/overview/>

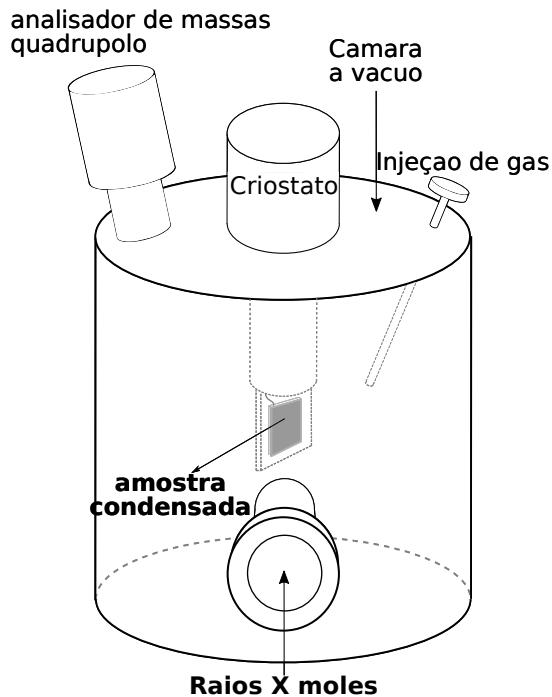


FIGURA 3.8: Câmara utilizada para realizar as medidas de espectroscopia NEXAFS. O detector de partículas α e de fragmentos de fissão não são mostrados (Adaptado de Andrade (2008)).

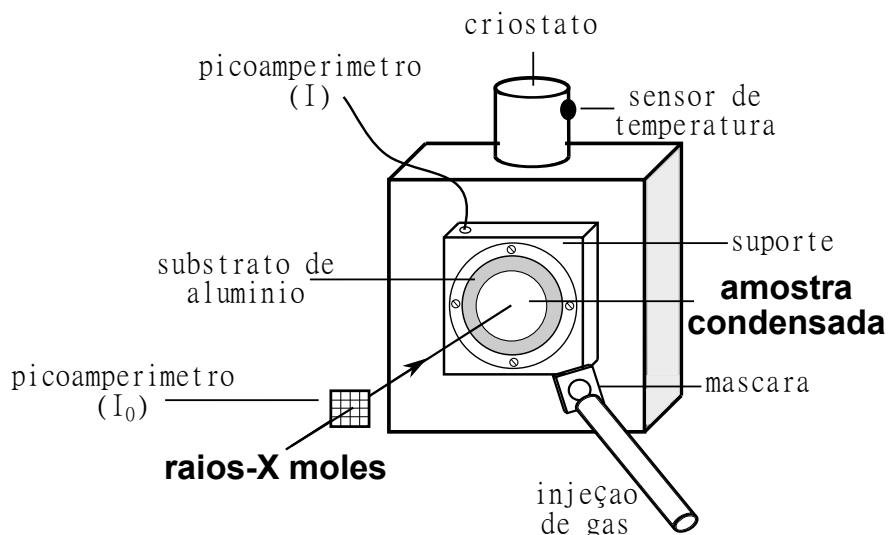
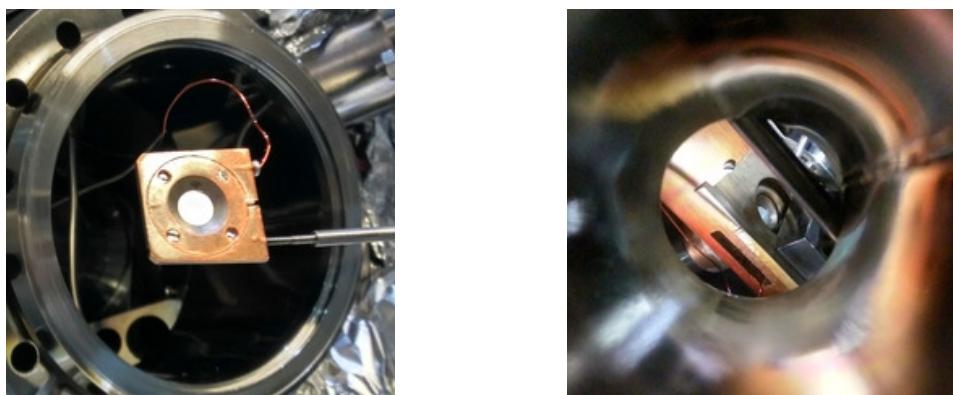


FIGURA 3.9: Esquema mostrando os componentes usados para realizar as medidas no filme de clorobenzeno condensado usando espectroscopia NEXAFS.

Todas as medidas foram realizadas sob condições de ultra alto vácuo (pressão base de 10^{-8} mbar). Pressões menores que 10^{-8} mbar evitam que se a amostra é resfriada, como fazemos em nossos experimentos, um filme fino de água congelada proveniente do gás residual seja formado continuamente sobre a superfície da amostra, o que dificulta uma análise quantitativa dos resultados (Andrade, 2008).

O clorobenzeno líquido foi adquirido da Sigma-Aldrich® com pureza superior a 99.8 %, e desgaseificado por vários ciclos de congelamento-bombeamento-descongelamento antes do uso. Os filmes de clorobenzeno condensado foram cultivados *in situ* inserindo o vapor da amostra através de uma válvula de agulha com vazamento fino. O fluxo de vapor emanado de uma fonte colimada (tubo e máscara) foi posicionado próximo ao porta-amostras. Os filmes de gelo foram depositados em uma folha de alumínio (Fig. 3.10a). O porta-amostra foi montado em um criostato de hélio de ciclo fechado mantido a 92 K, monitorado por um controlador de temperatura criogênico (LakeShore Model 335) (Fig. 3.10b).



(A) Substrato de alumínio no porta-amostras (B) Porta-amostras montado na câmara

FIGURA 3.10: Porta-amostras sendo montado na câmara experimental PDMS.

Estas condições permitem a formação de uma película compacta amorfa de clorobenzeno (Murai et al., 2002). A pressão do gás durante a injeção foi monitorada por um analisador de gases residuais. A pressão base foi aumentada para 6×10^{-7} mbar durante os 13 minutos de injeção da amostra, resultando em uma espessura estimada de 340 Langmuir ($1 \text{ Langmuir} = 1 \times 10^{-6}$ Torr.s) por filme, se for assumido um coeficiente de aderência próximo de um.

As medidas de fotoabsorção foram feitas adquirindo os dados no modo de detecção de rendimento total de elétrons (TEY, *Total Electron Yield*). Neste método, obtém-se o espectro através do rendimento de elétrons ejetados pelos raios X (Fig. 3.11). Como fôtons de raios X conseguem penetrar alguns micrômetros da amostra condensada, as interações inelásticas dos fotoelétrons no filme induzem um efeito cascata estimulando a emissão de outros elétrons (Mendoza, 2014).

A corrente de drenagem foi medida por um picoamperímetro (modelo Keitley 6514). A energia do monocromador foi calibrada usando a borda L₃ do molibdênio

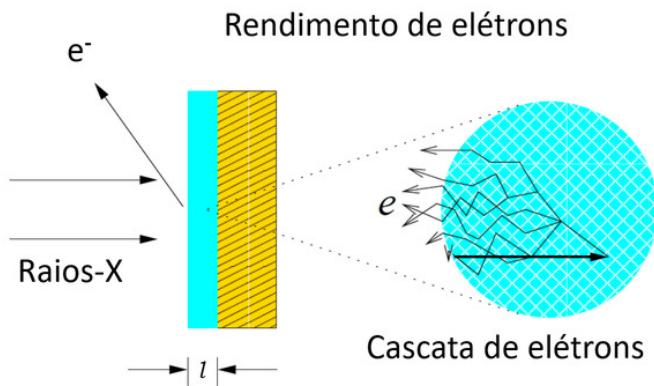


FIGURA 3.11: Processo de emissão de elétrons (*TEY*) para as medidas de fotoabsorção. No processo, a emissão de elétrons é medida através do rendimento de elétrons, os quais, são produzidos pela interação dos fótons com o filme molecular de espessura l (Mendoza (2014)).

em 2518 eV . Para eliminar o efeito das flutuações na intensidade do feixe de fótons e das características de absorção do monocromador, os TEYs foram normalizados pela intensidade do feixe incidente obtida pela medição simultânea da corrente de elétrons em uma malha de ouro com 88.6 % de transmitância.

Para realizar a degradação, os filmes de clorobenzeno foram expostos a um fluxo monocromático de fótons de duas diferentes energias: fótons de 2822 eV, a excitação de Cl 1s ao orbital molecular σ^* do clorobenzeno, e fótons de 2850 eV, acima do potencial de ionização da camada K do cloro (2826.0 eV). Para cada energia de fótons, um novo filme foi depositado no substrato. O filme condensado que já havia sido exposto à radiação foi sublimado e removido do substrato, aquecendo-o a 300K através de um controlador de temperatura. O processo de degradação foi monitorado durante vários intervalos de tempo de exposição, resultando em 150 min de irradiação a 2822 eV e 70 min a 2850 eV.

Os espectros NEXAFS foram registrados sob condições de feixe de baixa intensidade e a varredura de energia foi dividida em três regiões de energia para minimizar danos adicionais de radiação durante o tempo de aquisição. As faixas de varredura foram 2770-3000 eV com etapas de 1 eV/s na região de pré-borda (2770-2815 eV), 0.2 eV/s perto da região de borda (2816-2850 eV) e 2 eV/s na região de borda estendida de 2851 a 3000 eV. Espectros NEXAFS antes de expor o filme condensado ao feixe de fótons monocromáticos também foram coletados e usados como um parâmetro de normalização.

3.2.2 Tratamento dos dados

O software Athena de processamento e análise de dados de Espectroscopia de Absorção de raios X foi usado para realizar o tratamento de todos os espectros NEXAFS (Ravel & Newville, 2005). A primeira etapa desse procedimento consiste em fazer a normalização dos dados pela corrente do feixe incidente (I_0), a correção para a linha de base pré-borda, e o ajuste de curvas para interpretação dos dados. O ajuste das curvas é baseado na desconvolução de picos e uma função degrau (*step*). Os espectros foram desconvoluídos usando gaussianas que representam ressonâncias para estados discretos, orbitais moleculares, estados de Rydberg, e ressonâncias superpostas ao contínuo, acima do potencial de ionização. A função gaussiana é definida pela equação 3.2:

$$I = H \times \exp \left[\frac{-1}{2} \left(\frac{E - P}{W/c} \right)^2 \right] \quad (3.2)$$

onde H é a amplitude da função; W é a largura a meia altura do pico; P é a posição do centro do pico; E é a variável independente, energia; e c é uma constante definida como $c = 2\sqrt{\ln 4}$. A função erfc (Eq. 3.3) foi usada para o *step* da ionização, que resulta da absorção causada pela promoção de um elétron para o contínuo:

$$I = H \times \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{E - P}{W/c} \right) \right] \quad (3.3)$$

diferente da equação 3.2, P corresponde ao ponto de inflexão e H é a amplitude da função imediatamente acima do step. A figura 3.12 mostra graficamente os parâmetros da função gaussiana e *step*.

Frequentemente as transições contidas em um espectro NEXAFS são sobrepostas e para conseguir uma desconvolução acurada é preciso conhecer os parâmetros espectroscópicos das transições como: a energia, a largura a meia altura e a probabilidade para ocorrer cada transição, isto é, a força do oscilador, f . Neste trabalho, os parâmetros das transições de camada interna do clorobenzeno foram calculadas pelo colaborador do Instituto de Química da UFRJ, Bruno N. C. Tenório.

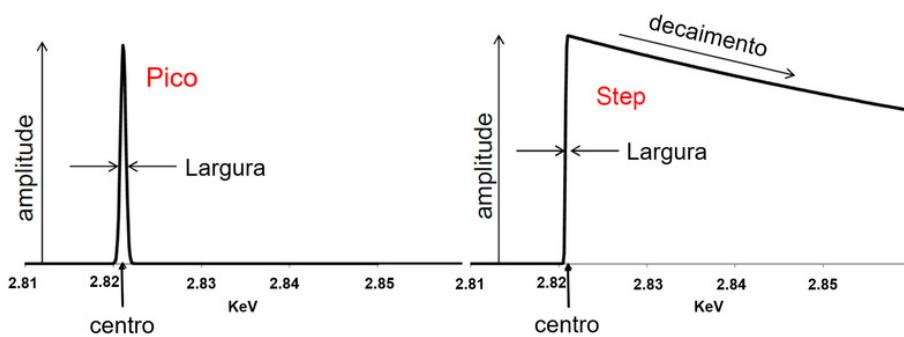


FIGURA 3.12: Parâmetros que caracterizam as funções gaussiana e step.

A tabela 3.1 apresenta os valores das energias das transições do clorobenzeno obtidos através dos cálculos teóricos e que foram usados de referências para desconvoluir os espectros antes e depois da degradação na fase condensada (90K) e um espectro na fase gasosa obtido em medidas anteriores (Fig. 3.13). A posição em energia foi mantida fixa durante o ajuste, enquanto a amplitude e a largura das funções analíticas podiam variar no algoritmo do programa. Um ajuste fino foi realizado deixando apenas a posição em energia livre quando os outros parâmetros já estavam determinados.

TABELA 3.1: Valores das energias das transições do clorobenzeno na borda do Cl 1s. A segunda e terceira colunas apresentam os valores que melhor se ajustaram aos dados experimentais tendo como referência os valores teóricos de ^aTenório, et al. 2019. e ^bBohinc et al. (2016).

| Transições | Fase cond. (eV) | Fase gasosa (eV) | Ref. (eV) |
|------------------------------|-----------------|------------------|---------------------|
| Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ | 2821.6 | 2821.8 | 2821.6 ^a |
| Cl 1s $\rightarrow \pi^*$ | 2821.8 | 2823.1 | 2821.8 ^a |
| Trans. de Rydberg | 2825.3 | 2825.4 | 2825.3 ^a |
| Res. de forma | 2827.8 | 2830.9 | 2830.9 ^b |
| EXAFS | 2841.0 | 2840.8 | 2837.1 ^b |
| Potencial de Ionização. | 2826.0 | 2826.0 | 2826.0 ^a |

Após a desconvolução, a força do oscilador das transições Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ e π^* foi usada para normalizar os espectros. A força do oscilador é um dado absoluto e adimensional que indica a amplitude da absorção e permite obter a seção de choque de fotoabsorção (σ_{ab}), um parâmetro importante dentro da astroquímica pois pode ser usado para estimar o tempo de meia-vida de uma molécula exposta a um campo de radiação. A relação entre a força do oscilador e a seção de choque de fotoabsorção é dada por:

$$\sigma_{ab} = 109.762 \times 10^{-18} (cm^2) \times f \quad (3.4)$$

A tabela 3.2 apresenta o valor da força do oscilador das transições do clorobenzeno obtidos através da normalização tendo como referência os valores teóricos das transições Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ e π^* .

TABELA 3.2: Valores da força do oscilador para transições do clorobenzeno na borda do Cl 1s.

| Transições | Fase cond. | Fase gasosa | Ref. |
|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ | 3.7×10^{-3} | 3.7×10^{-3} | 3.7×10^{-3} |
| Cl 1s $\rightarrow \pi^*$ | 1.1×10^{-3} | 1.1×10^{-3} | 1.1×10^{-3} |
| Trans. de Rydberg | 1.9×10^{-3} | 2.4×10^{-3} | - |
| Res. de forma | 1.5×10^{-3} | 1.0×10^{-3} | - |
| EXAFS | 1.1×10^{-3} | 1.7×10^{-3} | - |

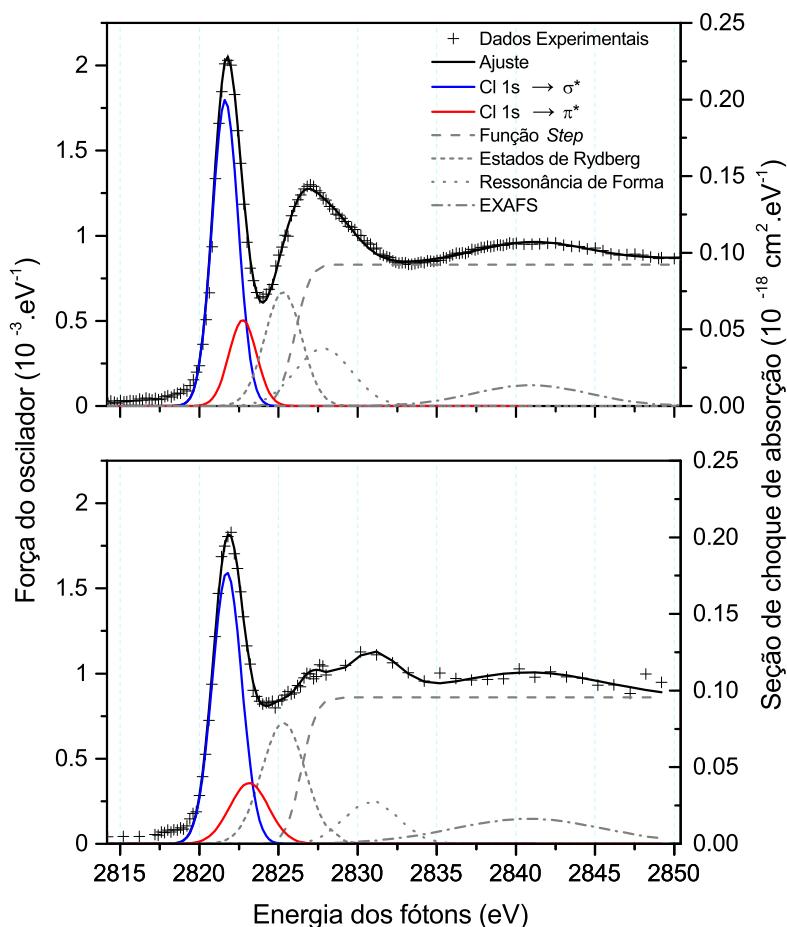


FIGURA 3.13: Espectros NEXAFS na borda do Cl 1s do clorobenzeno na (a) fase condensada (90K) e (b) fase gasosa.

O ajuste das gaussianas nos espectros dos filmes degradados foi baseado no ajuste do espectro sem degradação do clorobenzeno na fase condensada. A posição em energia e a largura das ressonâncias foram mantidas fixas, enquanto a amplitude era o parâmetro

livre durante o ajuste. Detalhes sobre a interface do programa Athena para desconvolução dos picos e os espectros desconvoluídos referentes a degradação com fótons de 2822 eV e 2850 eV podem ser vistos no apêndice A.

3.3 Espectrometria de massas por tempo de voo

3.3.1 Aquisição dos espectros de massa

A estação experimental para espectrometria de massas é composta de uma câmara de alto vácuo munida de um espetrômetro de massas por tempo de voo, um sistema de injeção de amostras e um sistema eletrônico de detecção acoplado a um computador para tratamento dos dados.

A figura 3.14 apresenta um esquema do espetrômetro de massas por tempo de voo. Os fótons de raios X chegam na câmara a partir da linha SXS e interceptam a amostra de clorobenzeno gasoso (Sigma-Aldrich® com pureza superior a 99.8 %), injetada na forma de um jato efusivo. As moléculas na fase gasosa interagem com a radiação síncrotron e são ionizadas, elétrons Auger podem ser criados no processo, e o íon remanescente se fragmenta em espécies menores. Os elétrons são atraídos em direção à uma placas de micro-canais (MCP, *microchannel plate*) onde são detectados, enquanto os íons positivos são detectados por um MCP de íons. O espetrômetro foi construído sob condições de Wiley-McLaren, por isso duas grades são usadas para definir a região de extração. Além disso, uma característica importante do instrumento é que na parte traseira das grades na região de extração, há lentes montadas para melhorar a eficiência de detecção de elétrons e íons. A relação entre as tensões aplicadas na região de extração e o tubo do TOF foi ajustada para atender as condições de Wiley-McLaren para obter a focalização espacial dos íons. Ou seja, íons com a mesma massa, carga e momento instantaneamente após ionização e/ou fragmentação, mas a diferentes distâncias da grade de íons na região de extração, terão o mesmo tempo de voo. Mais informações sobre as características do espetrômetro de massas TOF podem ser consultadas no trabalho de Burmeister et al. (2010).

O ângulo de detecção do eixo TOF foi de 90 graus em relação ao eixo de polarização linear da radiação síncrotron. A pressão base da câmara de interação foi mantida em

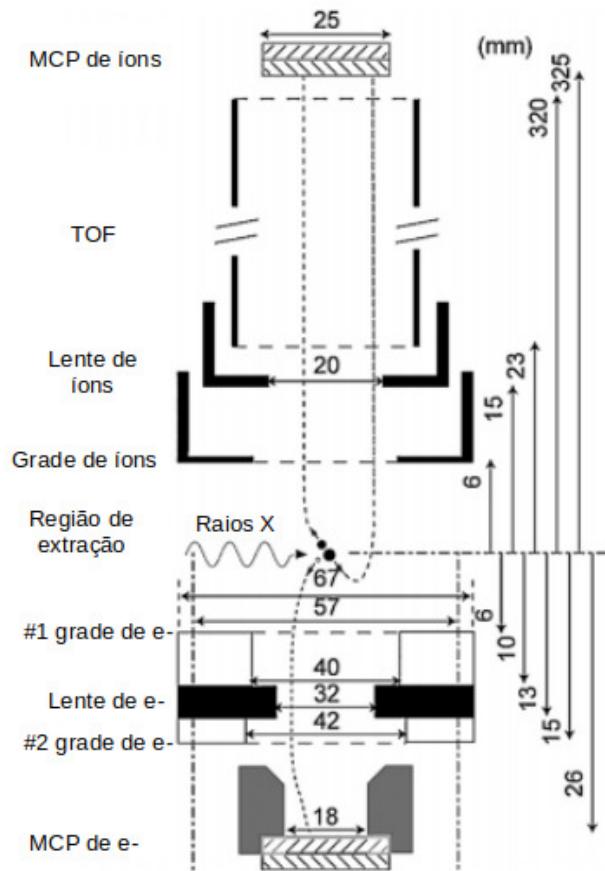


FIGURA 3.14: Esquema do espectrômetro de massas por tempo de voo utilizado na análise da fragmentação do clorobenzeno gasoso (Burmeister et al., 2010).

torno de 10^{-8} Torr e a pressão de injeção da amostra mantida na faixa de 1 à 2×10^{-6} Torr. Espectros de massa do clorobenzeno no estado gasoso foram obtidos nas energias de 2815, 2822, 2825 e 3200 eV.

3.3.2 Tratamento dos dados

Os espectros de massa são registrados em um arquivo com a contagem de fragmentos em função do seu tempo de voo. Para obter a relação m/z é necessário fazer uma calibração a partir da equação 3.5:

$$\frac{m}{z} = \left[\frac{t - \beta}{\alpha} \right]^2 \quad (3.5)$$

onde a razão m/z do fragmento é obtida através do seu tempo de voo, t (ns), e os parâmetros α e β são determinados a partir do tempo de voo percorrido e da massa

de pelo menos dois fragmentos iônicos da molécula mãe (M^+) que podem ser facilmente reconhecidos do espectro.

Como exemplo, mostramos a calibração do espectro obtido com fótons de 2822 eV (Fig. 3.15) e a tabela 3.3 mostra os íons usados para obtenção dos parâmetros α e β .

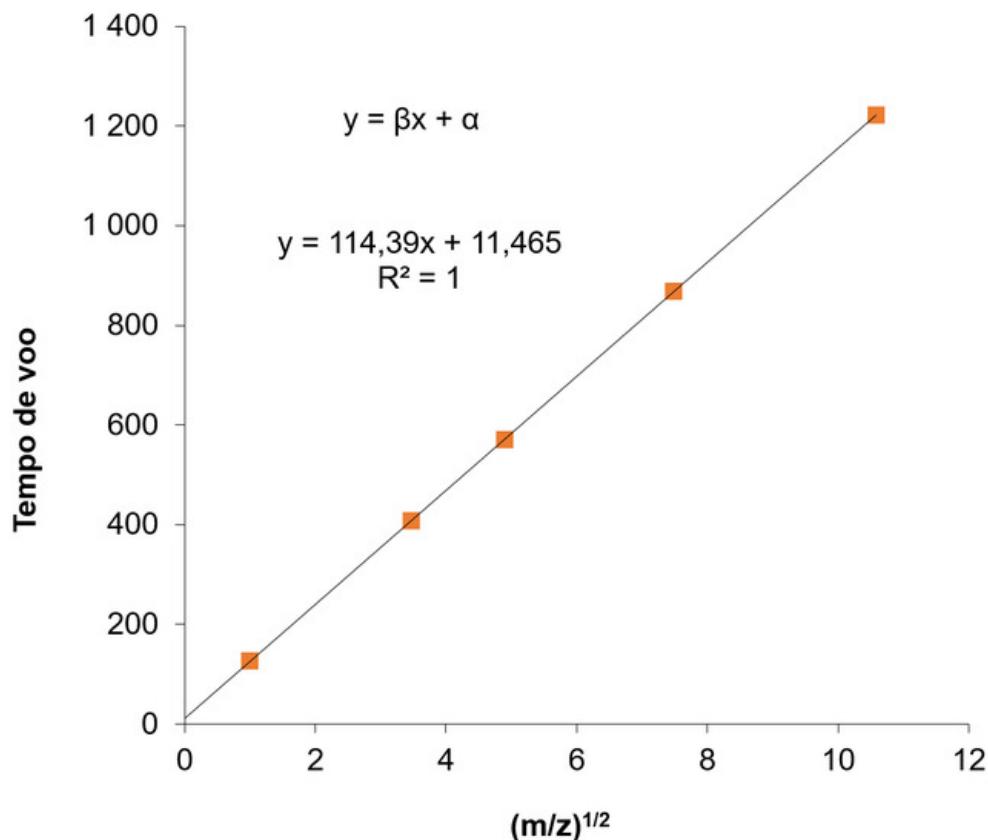


FIGURA 3.15: Exemplo de calibração usado para o espectro de massas do clorobenzeno com fótons de 2822 eV.

TABELA 3.3: Íons usados como referência para calibração do espectro do clorobenzeno com fótons de 2822 eV.

| massa | íon | ToF (ns) | $\sqrt{m/z}$ |
|-------|------------------------|----------|--------------|
| 1 | H^+ | 126 | 1 |
| 12 | C^+ | 408 | 3.46 |
| 24 | C^{2+} | 571 | 4.90 |
| 56 | $[C_6H_5^{35}Cl]^{2+}$ | 868 | 7.48 |
| 112 | $[C_6H_5^{35}Cl]^+$ | 1222 | 10.58 |

A resolução em massa do espectrômetro não é suficiente para separação dos picos, provavelmente devido a presença de uma alta quantidade de fragmentos de dupla e tripla ionização que são gerados com a interação de fótons de alta energia. Para facilitar a

interpretação dos dados, a análise qualitativa dos espectros foi realizada considerando as regiões onde se encontram fragmentos formados por grupos $C_nH_m^+$, com exceção dos íons da molécula mãe uma e duas vezes ionizada (M^+ e M^{2+}). O átomo de cloro apresenta dois isótopos estáveis de alta abundância, ^{35}Cl (75%) e ^{37}Cl (25%). Por essa razão, os picos contendo fragmentos clorados são vistos em duas componentes (Fig. 3.16).

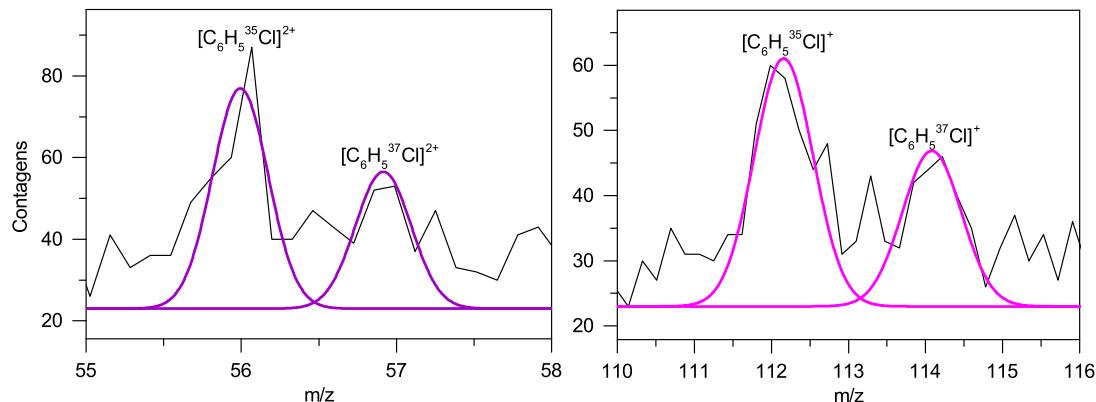


FIGURA 3.16: Ajuste de gaussianas nos picos do clorobenzeno simplesmente ionizado, $[C_6H_5Cl]^+$, $m/z = 112$ e 114 , e duplamente ionizado, $[C_6H_5Cl]^{2+}$, $m/z = 56$ e 57 , devido aos isótopos do cloro ^{35}Cl e ^{37}Cl .

Uma análise quantitativa do espectro de 2822 eV foi realizada com objetivo de se obter a seção de choque de fotodissociação do clorobenzeno na borda de absorção do Cl 1s. Para obtenção das áreas de cada pico A_i^+ , os espectros foram desconvoluídos através do ajuste de gaussianas. Com os valores das áreas, foi determinado o rendimento parcial iônico (*partial ion yield*, PIY %), definido como a área do pico de cada íon i , A_i^+ , dividida pela somatória de todas as áreas dos picos $\sum A_i^+$ no espectro, dado pela equação 3.6:

$$PIY = \left(\frac{A_i^+}{\sum A_i^+} \right) \times 100\% \quad (3.6)$$

Devido a baixa resolução do espectro de massas, consideramos a área total referente a famílias do tipo $[C_nH_m]^+$ para determinar o PIY da molécula mãe (ver seção 4.1).

Capítulo 4

Resultados: clorobenzeno na fase gasosa

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos usando a técnica de espectrometria de massa por tempo de voo para estudarmos a fotodissociação do clorobenzeno (C_6H_5Cl) na fase gasosa por raios X.

4.1 Destrução da molécula clorobenzeno na fase gasosa

A figura 4.1 mostra os espectros de massa da dissociação do clorobenzeno na fase gasosa com fótons de raios X de energia 2815, 2822, 2825 e 3200 eV.

A intensidade dos espectros foi normalizada utilizando a área do pico referente ao fragmento de razão $m/z = 12$ do espectro de 2822 eV. Dessa forma obtemos uma comparação relativa da fragmentação em função da energia dos fótons. O pico de $m/z = 12$ deve corresponder ao íon C^+ , quanto maior sua intensidade em relação aos outros picos, maior a fragmentação da molécula mãe (M^+).

Observa-se que a destruição do clorobenzeno com fótons de 2815 eV, abaixo da borda de absorção $Cl\ 1s \rightarrow \sigma^*$ centrada em 2822 eV, é menor que em energias a partir de 2822 eV. A contribuição do pico $m/z = 12$ em relação aos fragmentos de maior m/z , é relativamente menor no espectro de 2815 eV indicando que o clorobenzeno é menos destruído. Também é possível verificar que os picos da molécula mãe uma e duas vezes

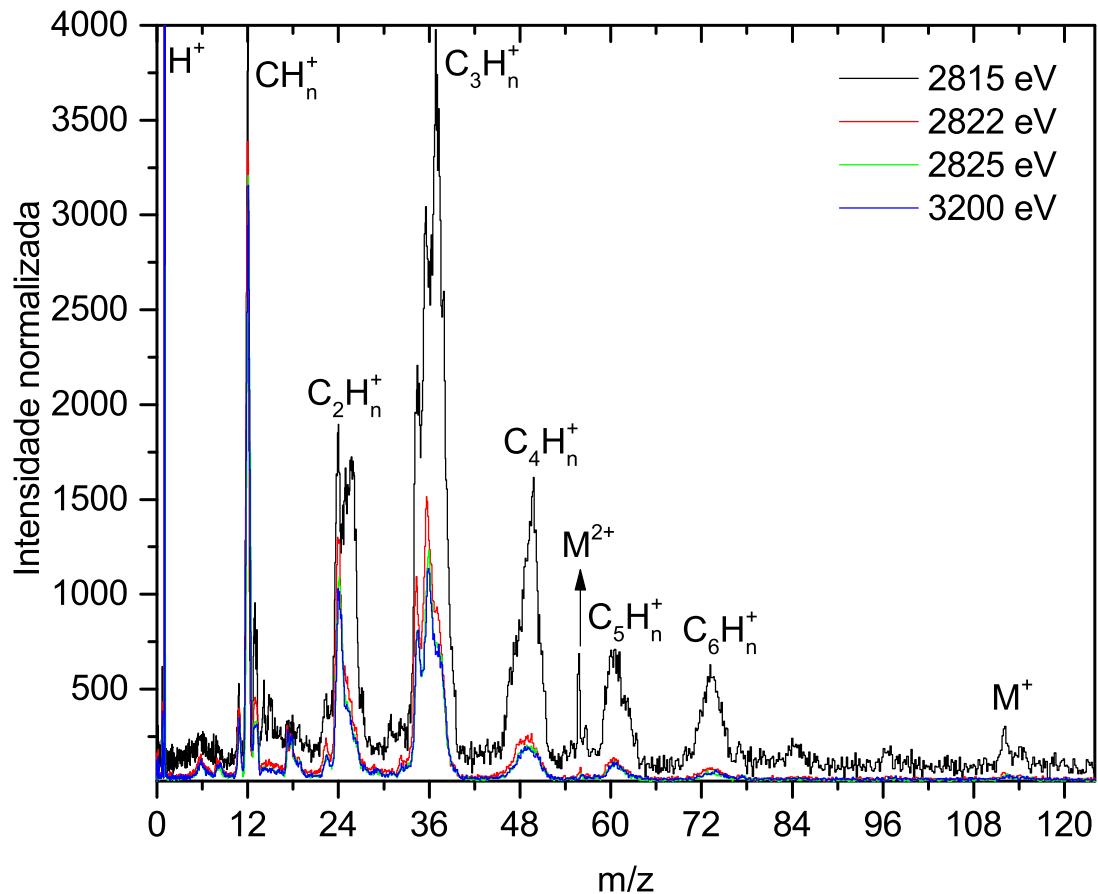


FIGURA 4.1: Espectros de massa dos íons gerados pela fotodissociação do clorobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) na fase gasosa obtidos por fótons de raios X de energia 2815, 2822, 2825 e 3200 eV.

ionizadas (M^+ e M^{2+}) possuem uma intensidade maior no espectro de 2815 eV. Este resultado evidencia que a eficiência da fotodissociação aumenta proporcionalmente com a energia dos fótons e na borda de absorção de um dado átomo. No intervalo de energia de 2822 eV a 3200 eV a intensidade relativa dos fragmentos não apresenta diferenças significativas entre os espectros.

Na figura 4.2 (a) mostramos um espectro de massa com as gaussianas ajustadas em cada grupo de picos C_nH_m^+ e abaixo (b) mostramos o rendimento parcial iônico (PIY) em função da razão m/z.

Através dos valores de PIY, obtidos pelos espectros de massa dos fragmentos gerados pela fotodissociação da molécula, é possível determinar a seção de choque de fotodissociação σ_d do clorobenzeno por fótons de raios X. Consideraremos que, na faixa dos raios X, todo fóton absorvido leva à ionização da molécula mãe, M^+ . Assim, a seção

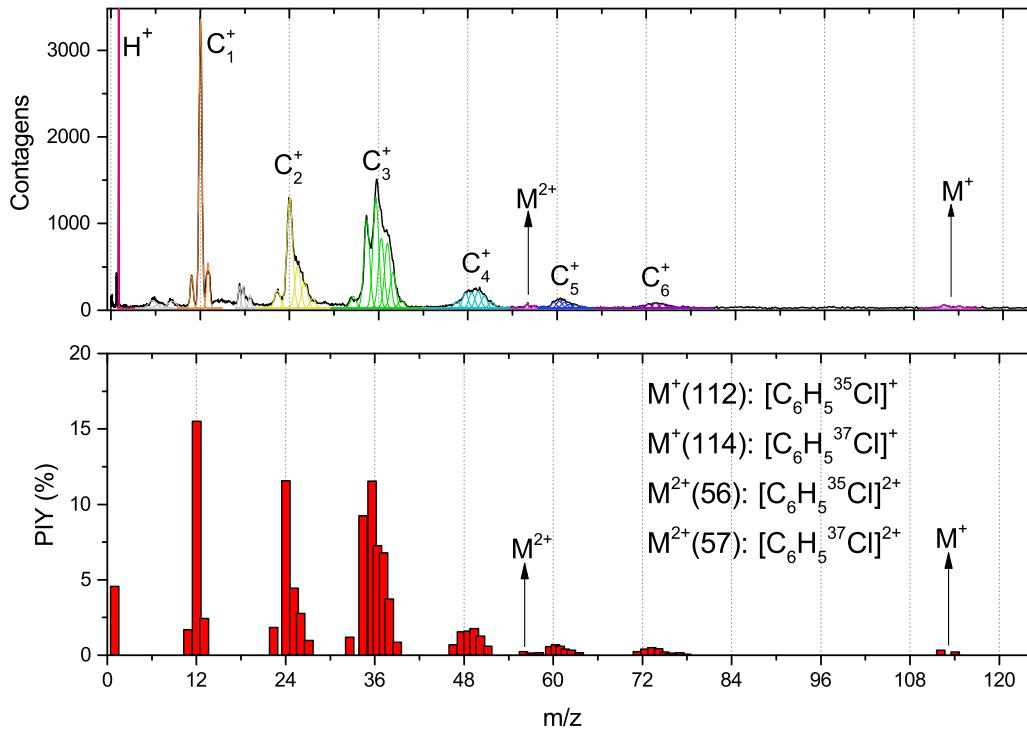


FIGURA 4.2: (a) Espectro de massa e (b) rendimento parcial iônico dos íons gerados pela fotodissociação do clorobenzeno na fase gasosa por fótons na borda de absorção do Cl 1s (2822 eV).

TABELA 4.1: Valores de rendimento parcial iônico (PIY) e dissociação do clorobenzeno na fase gasosa estimulada por fótons de 2822 eV.

| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + h\nu$ (2822 eV) | $\xrightarrow{0.56\%}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^+ + \text{e}^-$ |
|--|-------------------------|---|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^+$ | $\xrightarrow{0.37\%}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^{2+} + \text{e}^-$ |
| | $\xrightarrow{19.66\%}$ | CH_m^+ |
| | $\xrightarrow{21.5\%}$ | C_2H_m^+ |
| | $\xrightarrow{40.63\%}$ | C_3H_m^+ |
| | $\xrightarrow{7.50\%}$ | C_4H_m^+ |
| | $\xrightarrow{2.94\%}$ | C_5H_m^+ |
| | $\xrightarrow{2.17\%}$ | C_6H_m^+ |

de choque de fotoionização σ_i é igual ao produto do PIY (M^+) pela seção de choque de fotoabsorção σ_{ab} ,

$$\sigma_i = \frac{\text{PIY}_{M^+}}{100} \times \sigma_{ab} \quad (4.1a)$$

Portanto a seção de choque de fotodissociação será dada por

$$\sigma_d = \left(1 - \frac{\text{PIY}_{M^+}}{100}\right) \times \sigma_{ab} \quad (4.1\text{b})$$

Na energia de 2822 eV obtemos o valor de rendimento parcial iônico do clorobenzeno uma vez ionizado $\text{PIY}_{M^+} = 0.56\%$ (Tab. 4.1) e a seção de choque de fotoabsorção em 2822 eV, determinada a partir da força do oscilador da transição $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ da tabela 3.2 e a equação 3.4, é igual a $\sigma_{ab} = 4.06 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. Portanto, a seção de choque de fotodissociação e fotoionização do clorobenzeno com fótons de 2822 eV será:

$$\sigma_d = \left(1 - \frac{0.56}{100}\right) \times 4.06 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 = 4.04 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \quad (4.2)$$

$$\sigma_i = \left(\frac{0.56}{100}\right) \times 4.06 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 = 2.27 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \quad (4.3)$$

Como a $\sigma_d \approx \sigma_{ab}$, todo fóton de 2822 eV absorvido pela molécula de clorobenzeno na fase gasosa leva a sua dissociação. O espectro de massa do clorobenzeno em 2822 eV (Fig. 4.2) também evidencia que a molécula é altamente destruída já que o pico referente a molécula mãe (M^+) possui intensidade baixa e a $\sigma_i \ll \sigma_d$.

Através da seção de choque de fotodissociação do clorobenzeno a fótons de raios X de 2822 eV foi possível obter a taxa de fotodissociação do clorobenzeno e seu tempo de meia-vida em função da distância da fonte de fótons no ambiente do *hot corino* da protoestrela IRAS 16293-2422, que será descrito no capítulo 6.

Capítulo 5

Resultados: clorobenzeno na fase condensada

A irradiação de moléculas orgânicas condensadas é um processo importante na química do meio interestelar e circunstelar. Com a temperatura e pressão baixa desses ambientes, as moléculas voláteis são condensadas e formam um manto de gelo na superfície dos grãos de poeira. O processamento químico do manto ocorre devido a ação de agentes ionizantes que fornecem energia à superfície dos grãos. Sob a ação de fótons (raios X e UV) e partículas (elétrons, íons e raios cósmicos) as moléculas condensadas podem ser ionizadas, dissociadas e participam de reações para formar novas espécies.

Entre as técnicas mais empregadas nos trabalhos de astroquímica experimental para caracterizar os processos físicos e químicos que ocorrem entre as moléculas orgânicas condensadas, pode-se citar a espectroscopia de infravermelho e a espetrometria de massa. No entanto, nos últimos anos a espectroscopia NEXAFS também vem apresentando resultados vantajosos por possibilitar acompanhar modificações químicas em torno de um sítio específico, como alterações nas ligações químicas de um dado átomo dentro de uma matriz de gelo. Os resultados podem exibir todos os subprodutos criados após a irradiação, independentemente da sua forma química (isto é, átomos, moléculas, radicais), com a intensidade das transições espectrais relacionada com a concentração das espécies (Laffon et al., 2010). Devido a isso, a espectroscopia NEXAFS vem sendo cada vez mais empregada para estudar o processamento fotoquímico em moléculas de interesse

astrofísico na fase condensada (Laffon et al., 2010; Parent et al., 2011a,b; Lattelais et al., 2011; Pernet et al., 2013; de Almeida Ribeiro, 2017).

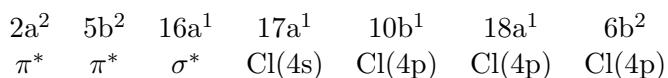
Este capítulo se divide em duas partes principais. Na primeira são descritos os resultados do estudo envolvendo o processamento químico de amostras de clorobenzeno condensado (90K) com fótons de raios X. A técnica de caracterização empregada dos experimentos foi a espectroscopia NEXAFS em regiões próximas a borda do Cl 1s (2822 eV). Em seguida, na segunda parte deste capítulo, são apresentados os resultados de um estudo teórico desenvolvido por Bruno N. C. Tenório, colaborador do Instituto de Química da UFRJ (IQ-UFRJ), afim de auxiliar na interpretação dos dados experimentais.

5.1 Resultados Experimentais

5.1.1 Espectro NEXAFS antes da irradiação

O espectro de absorção de raios X na borda do Cl 1s (2822 eV) do clorobenzeno na fase condensada é mostrado na figura 5.1. Os padrões do espectro refletem a dependência da seção choque de absorção com a energia dos fótons gerados pela excitação de elétrons do caroço (Cl 1s) para orbitais moleculares desocupados de simetria σ^* e π^* , Estados de Rydberg e para o contínuo.

Com base nos cálculos teóricos das energias e na força do oscilador das transições, as funções gaussianas e uma função *step* foram ajustadas ao espectro (cap. 3.2.2). Podemos entender as ressonâncias no espectro NEXAFS a partir da distribuição dos orbitais moleculares não preenchidos da molécula. Para o clorobenzeno no estado fundamental temos a seguinte distribuição:



Os elétrons do orbital Cl 1s serão primeiramente excitados para os orbitais não preenchidos de menor energia e em seguida para o contínuo. No caso do clorobenzeno, embora o orbital de simetria π^* seja o de menor energia, para o estado excitado da molécula o orbital σ^* possui energia ligeiramente menor (Bohinc, 2014). Assim, a primeira absorção observada no espectro ($E = 2821.8$ eV) descreve a transição $Cl\ 1s \rightarrow \sigma^*$ e

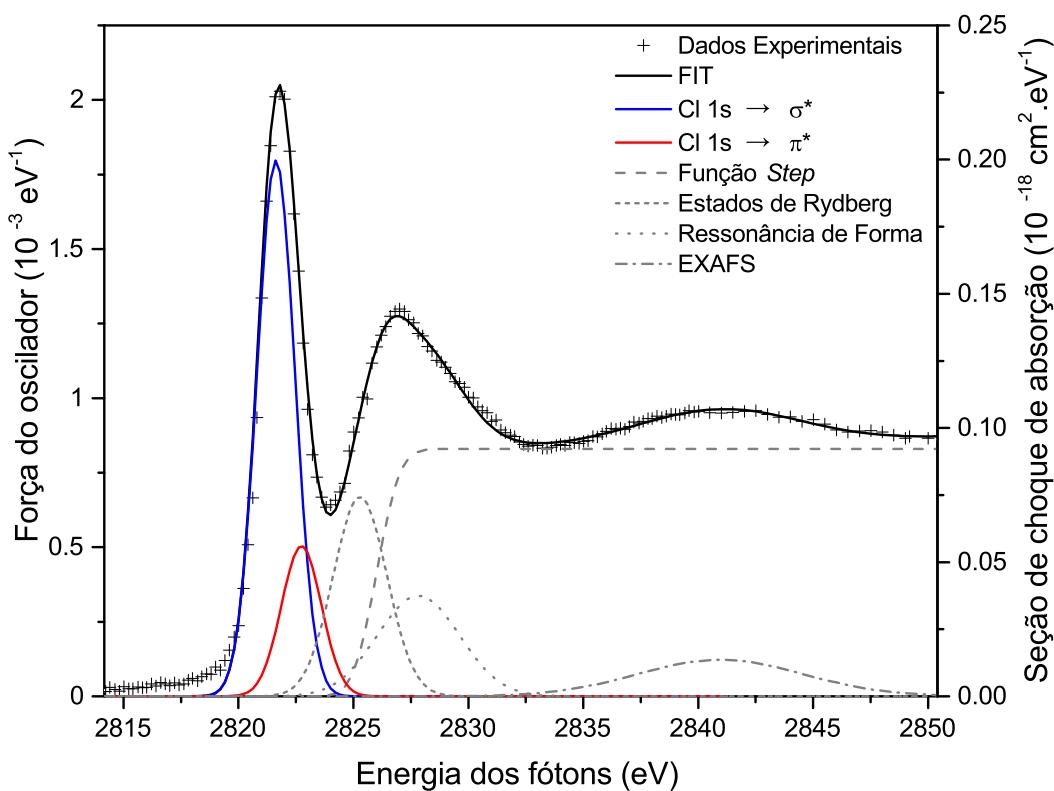


FIGURA 5.1: Espectro NEXAFS de absorção de raios X na borda do Cl 1s (2822 eV) do clorobenzeno na fase condensada antes da irradiação. A normalização do espectro foi feita a partir da força do oscilador das transições Cl 1s → σ^* e π^* .

corresponde a diferença de energia entre o orbital atômico do Cl 1s e o orbital molecular de simetria σ^* . Em seguida, identificam-se as absorções para o orbital molecular π^* , transições para estados de Rydberg (Cl 4s e Cl 4p) e, acima do potencial de ionização, as transições do tipo ressonância de forma e EXAFS.

5.1.2 Irradiação do manto de Clorobenzeno

Na figura 5.2 são apresentados os resultados da irradiação do clorobenzeno na fase condensada utilizando um feixe de raios X monocromático com energia de 2822 eV, coincidindo com a transição Cl 1s → σ^* , e um feixe monocromático de 2850 eV, acima do potencial de ionização do clorobenzeno (Cl 1s → ∞). É possível notar que os fótons de raios X induzem uma modificação química na amostra devido à variação na área das transições Cl 1s → σ^* e π^* .

No caso do feixe monocromático em 2822 eV (Fig. 5.2, A e B), a área da gaussiana referente à transição $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ tende a aumentar em função do tempo de exposição a radiação enquanto a área da transição $\rightarrow \pi^*$ diminui simultaneamente. Já os espectros irradiados com fótons de 2850 eV (Fig. 5.2 C e D), mostram o decaimento da área das gaussianas referentes as transições para os dois estados, σ^* e π^* .

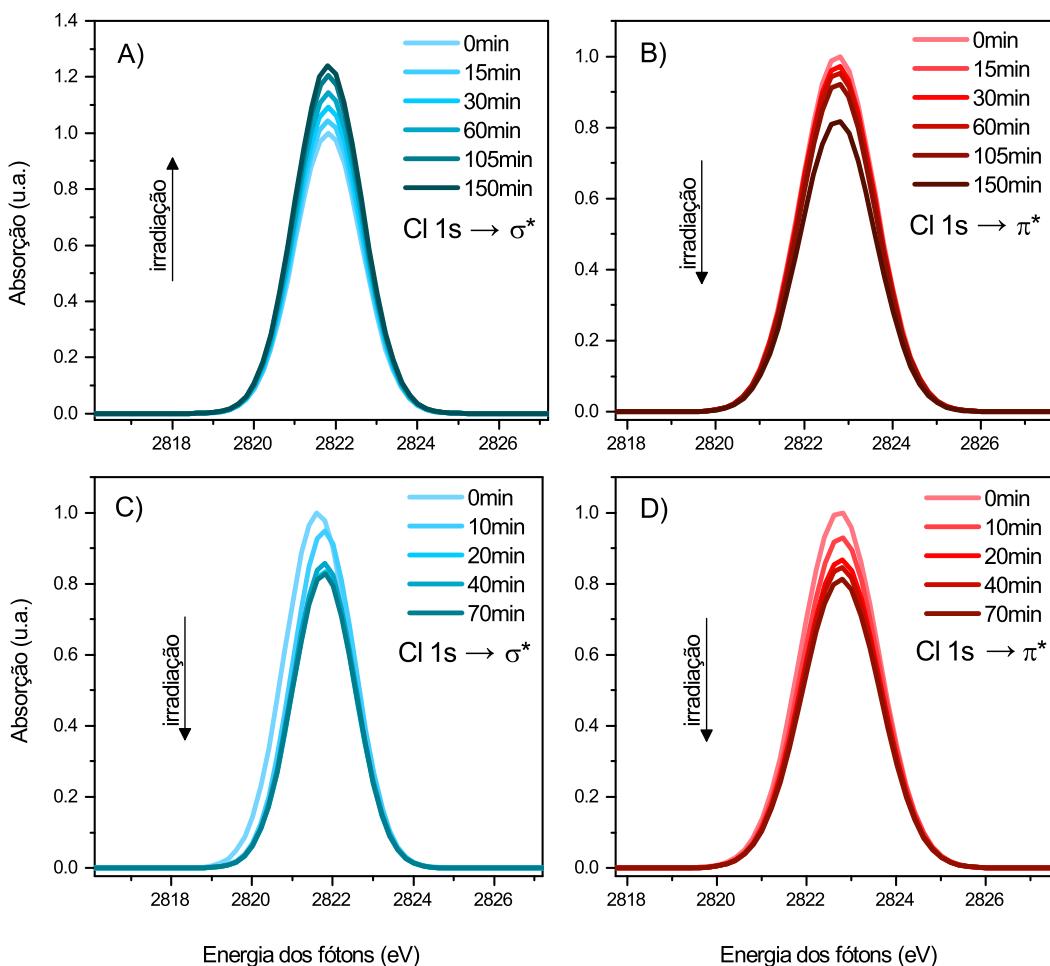


FIGURA 5.2: Variação da área das transições $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ e π^* com o tempo de exposição aos raios X. A) Durante a irradiação com fótons de 2822 eV a área da transição $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ tende a aumentar, em C) e D) a irradiação com fótons acima do potencial de ionização do clorobenzeno (2850 eV) mostra a diminuição da área das duas transições em função do tempo.

O resultado mais esperado da irradiação do clorobenzeno condensado com fótons de raios X é a degradação da amostra. Várias espécies do tipo $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$ são formadas como resultado da degradação e a diminuição do perfil de absorção, tanto na região da transição σ^* como da transição π^* , deve ser observada já que a concentração do clorobenzeno está diminuindo na matriz de gelo. Os espectros da irradiação do clorobenzeno

com fótons acima do potencial de ionização ($E = 2850$ eV) apresentaram este comportamento (Fig. 5.2 C e D). Porém, a amostra irradiada com fótons de 2822 eV (Fig. 5.2 A e B) apresentou um resultado inesperado, onde foi possível observar que a área correspondente a transição σ^* aumentou em função do tempo de irradiação.

Klán et al. (2000) estudaram a fotoquímica do clorobenzeno em gelo de água (-20°C) e na faixa do UV próximo (5 eV) com interesse na área de poluentes atmosféricos. Os autores relataram a formação de compostos aromáticos clorados através de um mecanismo de reação via radicais livres, incluindo bifenilos, terfenilos¹, seus isômeros clorados e a molécula trifleneno, um PAH (Fig. 5.3).

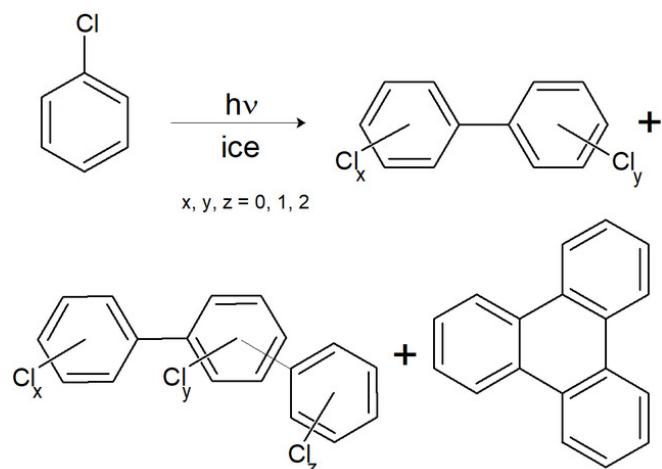


FIGURA 5.3: Formação de bifenilo, terfenilo e seus isômeros clorados a partir da degradação de clorobenzeno em gelo de água com fótons de UV (5eV) (Klán et al., 2000).

A partir disso, foi conduzido um estudo teórico pelo colaborador do Instituto de Química da UFRJ, Bruno N. C. Tenório, com o objetivo de calcular os espectros de absorção de raios X desses produtos e verificar se os mesmos poderiam explicar o comportamento experimental observado no espectro do clorobenzeno irradiado com fótons de 2822 eV.

5.2 Resultados Teóricos

A hipótese da formação de produtos aromáticos clorados via radicais livres durante a radiação de clorobenzeno com raios X foi levantada e confrontada com cálculos de mecânica quântica usando os modelos de TD-DFT (*time-dependent density functional*

¹bifenilos e terfenilos correspondem a moléculas compostas por dois e três grupos fenil ($C_6H_5^\bullet$), respectivamente.

theory) e CASSCF (*complete active space self-consistent field*). Mais informações e detalhes sobre os modelos utilizados para realizar os cálculos podem ser consultados no artigo presente no apêndice B que foi publicado na revista Journal of Physical Chemistry A com os resultados deste capítulo².

5.2.1 Espectros de absorção de raios X para espécies dicloradas e monocloradas

Considerando os resultados de Klán et al. (2000), moléculas aromáticas mono e dicloradas são possivelmente formadas durante a irradiação do clorobenzeno condensado o que poderia explicar o comportamento experimental do aumento da absorção na região de 2822 eV (sec. 5.1.2). Para verificar essa hipótese, foram calculados os espectros de absorção de raios X teóricos para as moléculas aromáticas dicloradas (Fig. 5.4) e moléculas monocloradas bifeniladas e terfeniladas (Fig. 5.5). A estrutura dessas espécies pode ser consultada no apêndice C.

Na figura 5.4 os espectros das moléculas dicloradas, o-diclorobenzeno e 2,4-diclorobifenil, são comparados com o espectro do clorobenzeno.

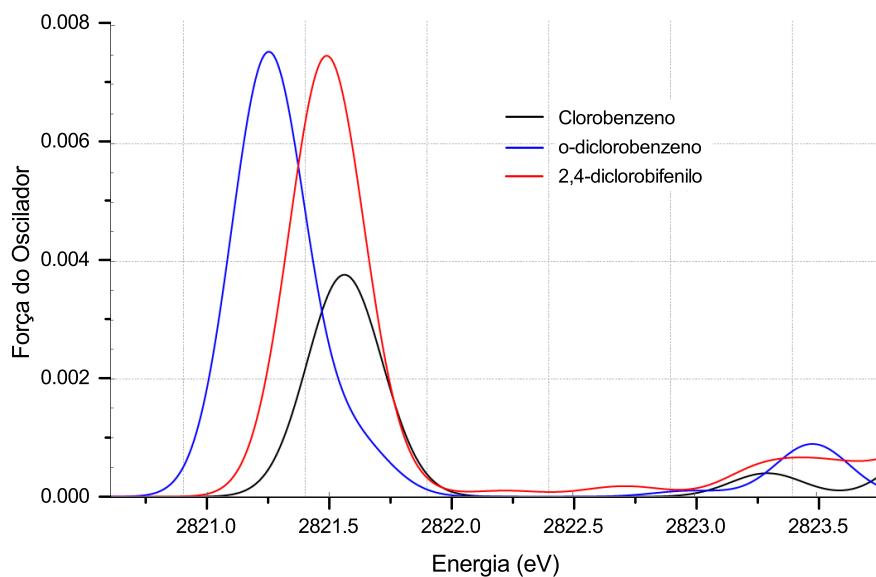


FIGURA 5.4: Espectros de absorção de raios X para excitações na borda do Cl 1s para as moléculas de clorobenzeno, o-diclorobenzeno e 2,4-diclorobifenil.

² Soft X-ray Chlorine Photolysis on Chlorobenzene Ice: An Experimental and Theoretical Study: 10.1021/acs.jPCA.8b11530

Em relação ao espectro do clorobenzeno, os espectros das espécies dicloradas apresentam uma intensidade significativamente maior, cerca de 100%, tanto na região da transição σ^* quanto da transição π^* . Provavelmente o número de átomos de cloro na molécula aumenta proporcionalmente à força do oscilador. No caso de espécies dicloradas por um fator de dois. Esses espectros indicam que espécies dicloradas não devem estar sendo formadas durante a irradiação do clorobenzeno condensado, já que experimentalmente a área da transição $\text{Cl } 1s \rightarrow \pi^*$ diminui com o tempo de exposição aos fótons de 2822 eV e 2850 eV (sec. 5.1.2).

Os espectros de moléculas monocloradas bifeniladas e terfeniladas também foram calculados para verificar se poderiam explicar o comportamento experimental. A partir da figura 5.5 é possível ver claramente que a intensidade da absorção da transição $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ é praticamente a mesma para todos os compostos.

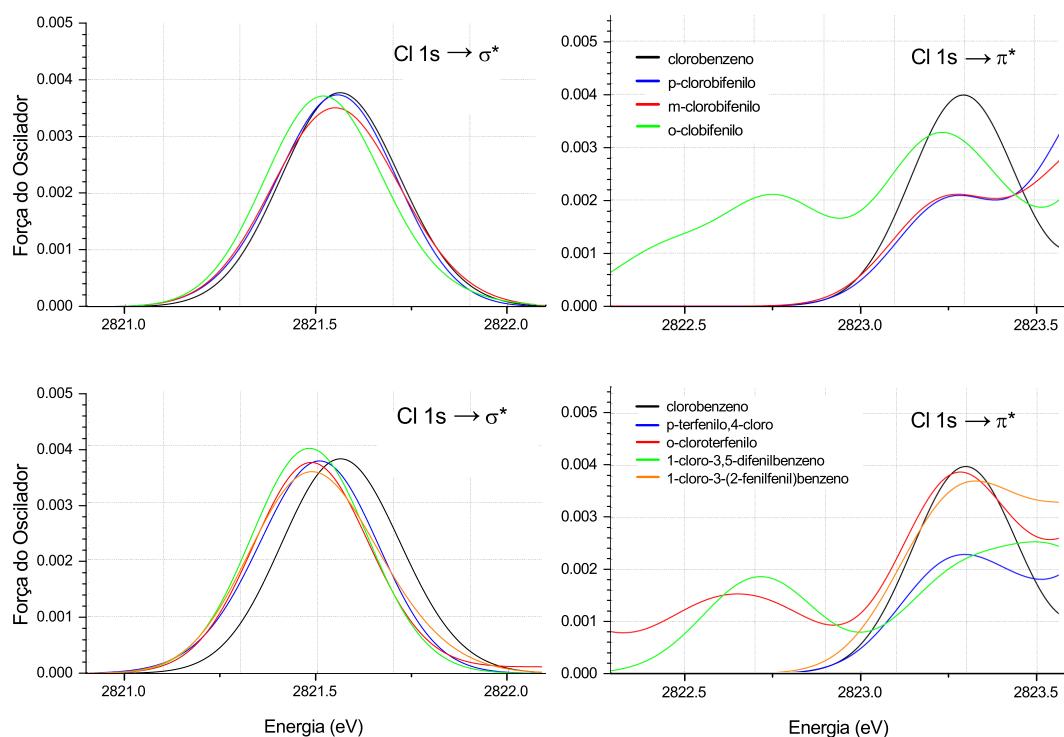


FIGURA 5.5: Espectro teórico de absorção de raios X de moléculas monocloradas bifeniladas e terfeniladas na região das transições $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ e π^* .

Os resultados da figura 5.5 estão de acordo com a observação experimental onde a área da transição $\text{Cl } 1s \rightarrow \pi^*$ decresce continuamente com a exposição ao fluxo de raios X (Fig. 5.2). No entanto, o crescimento da absorção na região $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ durante a irradiação com fótons de 2822 eV ainda não é explicado. Este comportamento pode ser entendido se considerarmos a formação das moléculas aromáticas cloradas através

de um mecanismo via radicais livres que seria desencadeado uma vez que um número bastante grande de átomos de cloro é formado após a dissociação da ligação C-Cl do clorobenzeno.

As energias de transição da camada interna e as forças de oscilador da molécula de clorobenzeno, bem como do átomo de cloro, foram calculadas para suportar a hipótese de que o acúmulo de átomos de cloro na superfície condensada deve contribuir para o aumento na absorção. Na tabela 5.1 são apresentados os resultados dos cálculos.

TABELA 5.1: Valores de posição em energia e força do oscilador para transições do clorobenzeno e cloro atômico próximas a região de 2822 eV.

| Estado | Energia (eV) | Força do Oscilador |
|-----------------|--------------|----------------------|
| Clorobenzeno | | |
| 1s → σ^* | 2821.6 | 3.7×10^{-3} |
| 1s → π^* | 2822.8 | 1.1×10^{-3} |
| Cloro atômico | | |
| 1s → 3d | 2822.3 | 0.6×10^{-2} |

Tanto a molécula de clorobenzeno quanto o cloro atômico exibem transições com energias muito próximas a 2822 eV. A força do oscilador da transição Cl 1s → 3p do átomo de cloro é maior que a força do oscilador da transição Cl 1s → σ^* do clorobenzeno, o que deve levar ao aumento da absorção juntamente com o acúmulo de radicais de cloro na superfície condensada após a dissociação do clorobenzeno. Para suportar o argumento da formação de radicais, foi realizado o cálculo da energia mínima necessária para a dissociação da ligação C-Cl da molécula de clorobenzeno através de gráficos de superfície de energia potencial apresentados na seção seguinte.

5.2.2 Superfície de Energia Potencial

Uma superfície de energia potencial (SEP) é uma relação matemática ou gráfica entre a energia potencial de uma molécula e sua geometria. No caso de um gráfico de energia potencial em função do comprimento de ligação entre dois átomos, temos uma superfície de uma dimensão que dá informações sobre a estabilidade do sistema com a distância da ligação. A figura 5.6 apresenta a SEP para a dissociação da ligação C-Cl do clorobenzeno em função da distância entre os átomos de C e Cl. O estado excitado Cl 1s → σ^* (em azul) mostra um comportamento altamente dissociativo, enquanto o estado Cl 1s → π^* mostra uma curva suave de dissociação (em vermelho).

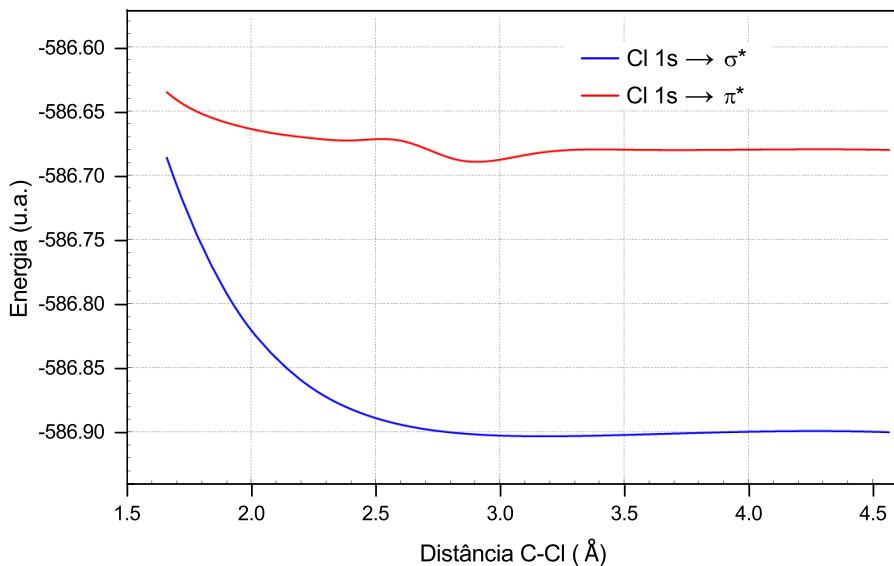


FIGURA 5.6: Superfície de energia potencial (SEP) para os estados excitados do clorobenzeno, $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ e $\text{Cl } 1s \rightarrow \pi^*$.

A SEP para o clorobenzeno ionizado, $\text{Cl } 1s \rightarrow \infty$, é apresentada na curva em verde da figura 5.7. Acima do potencial de ionização, o estado $\text{Cl } 1s \rightarrow \infty$ não demonstra um comportamento dissociativo como o estado $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$, uma vez que existe um mínimo superficial com uma barreira de 0.6 eV centrada em 2.4 Å. Apesar disso, a barreira de 0.6 eV é facilmente transposta com o excesso de energia absorvida nos experimentos de irradiação com fôtons de 2850 eV. Essa quantidade de energia transferida para o sistema é alta o suficiente para abrir outros canais de degradação, dando origem a muitas outras espécies $C_x H_y Cl_z$ que poderiam explicar o comportamento observado na figura 5.2, painéis C e D.

Assim, a irradiação do gelo de clorobenzeno com a energia dos fôtons coincidindo com a transição $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ (2822 eV) induz a quebra da ligação C-Cl devido ao elevado perfil dissociativo do estado $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ demonstrado pela curva de energia potencial ao longo da homólise da ligação C-Cl. Por outro lado, os perfis de energia potencial para a transição $\text{Cl } 1s \rightarrow \pi^*$ e para o clorobenzeno ionizado $\text{Cl } 1s \rightarrow \infty$ não demonstram um comportamento dissociativo relevante da ligação C-Cl. Indicando que a quebra homolítica da ligação C-Cl e a formação de radicais é favorecida apenas no estado excitado $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$.

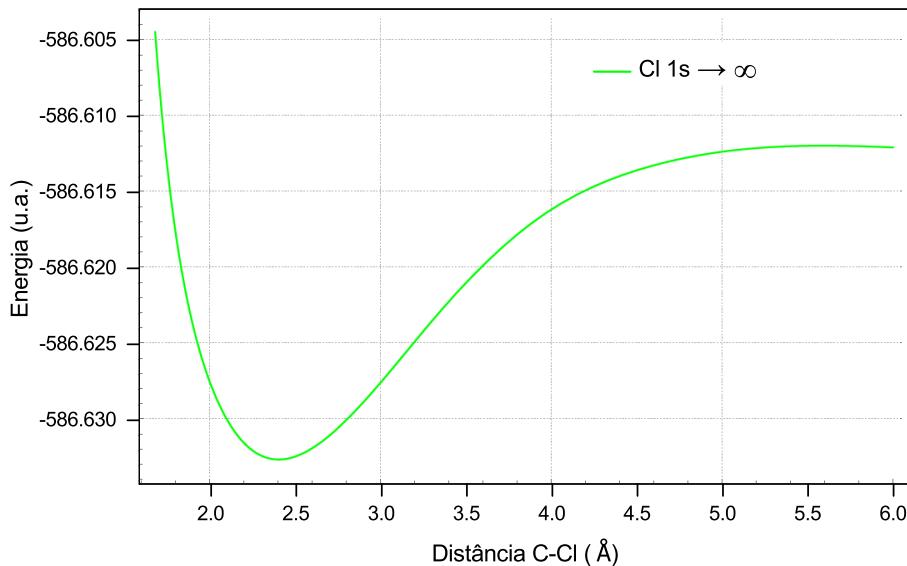
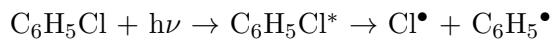


FIGURA 5.7: Superfície de energia potencial (SEP) para o clorobenzeno ionizado, $\text{Cl} 1s \rightarrow \infty$.

5.2.3 Conclusão

A partir da dissociação homolítica da ligação C-Cl do clorobenzeno, induzida pela excitação ao estado $\text{Cl} 1s \rightarrow \sigma^*$ com fótons de 2822 eV, formam-se os radicais cloro (Cl^\bullet) e fenil ($\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$):



O acúmulo de átomos de cloro deve ocorrer na superfície condensada da amostra devido ao alto perfil dissociativo da ligação C-Cl no estado excitado $\text{Cl} 1s \rightarrow \sigma^*$, o que tende a aumentar o perfil de absorção na região de 2822 eV e explica a observação experimental da figura 5.2. Através de um mecanismo via radicais livres, o cloro e o fenil formados pela dissociação reagem para formar moléculas aromáticas cloradas. A figura 5.8 mostra como exemplo o mecanismo de formação de um isômero de clorobifenilo ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$).

A partir de espectros NEXAFS na borda do Cl 1s não é possível verificar a formação de produtos não clorados, porém, PAHs não clorados também podem ter sido formados durante o experimento. O trifenileno foi uma das moléculas mais abundantes detectadas na degradação do clorobenzeno com fótons de UV (Klán et al., 2000). Para explicar sua formação, os autores propõe o mecanismo da figura 5.9.

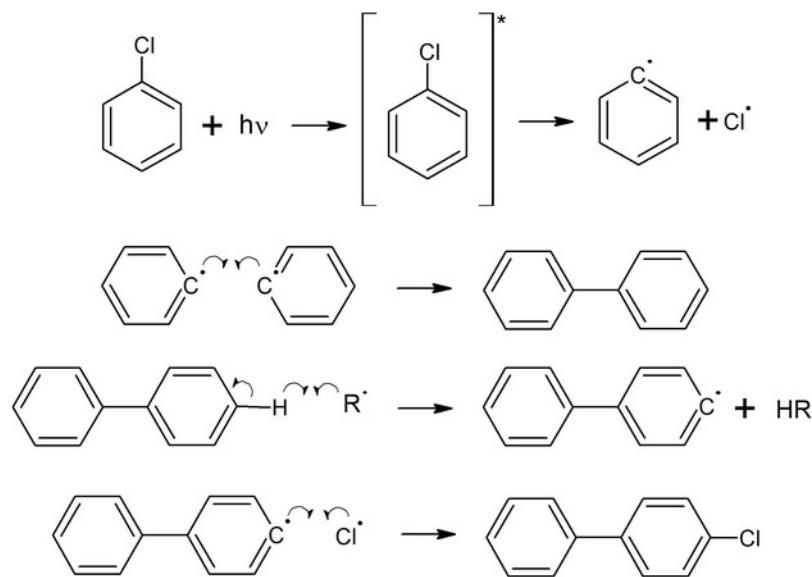


FIGURA 5.8: Formação de clorobifenilo através de um mecanismo via radicais livres, onde R representa um radical geral. Outros isômeros de clorobifenilo e cloroterfenilo podem ser formados seguindo uma rota similar.

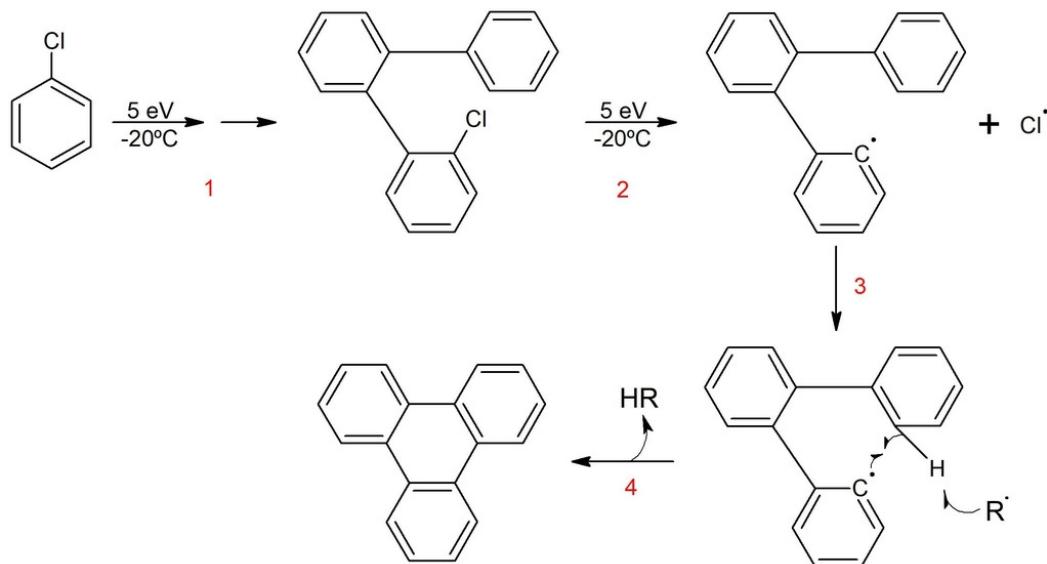


FIGURA 5.9: Mecanismo proposto para a formação de trifluoreno via radicais livres a partir da degradação do clorobenzeno em gelo de água com fótons no UV (Klán et al., 2000)

Na primeira etapa, o clorobenzeno é degradado e um dos produtos é um isômero de cloroterfenil (1). Após uma segunda dissociação devida a irradiação, tem-se os radicais terfenilo e cloro (2). Outro radical (R) do sistema retira um hidrogênio do terfenilo enquanto ocorre a ciclização da molécula (3) formando o trifluoreno (4).

A partir da análise dos dados experimentais e teóricos da interação do clorobenzeno com raios X, podemos afirmar que a presença do cloro no anel aromático favorece

as reações via radicais livres que formam compostos aromáticos clorados e PAHs na superfície condensada da amostra. Se estendermos esses resultados para um contexto astrofísico, essas espécies poderiam ser formadas nos mantos de gelo de grãos interestelares.

Capítulo 6

Implicações astrofísicas: clorobenzeno em ambientes circunstelares

Neste capítulo abordamos as implicações astrofísicas do estudo do clorobenzeno (C_6H_5Cl) em diferentes ambientes circunstelares de formação estelar. Usando dados da literatura, discutimos a possibilidade de formação e detecção do clorobenzeno devido a recente descoberta de uma molécula similar, a benzonitrila (C_6H_5CN), na nuvem molecular TMC-1. Em seguida, utilizamos a seção de choque de absorção do clorobenzeno na fase gasosa, obtida teoricamente (capítulo 4), determinamos a seção de choque de fotodissociação e o seu tempo de meia-vida em função da distância à fonte de fôtons IRAS 16293-2422, que está na classe 0 de evolução estelar. A partir dos dados experimentais do clorobenzeno na fase condensada, apresentados no capítulo 5, convertemos o tempo de exposição a fôtons de raios X nos experimentos, usando a fluência dos fôtons, para o tempo de exposição em diferentes ambientes circunstelares (fontes na classe 0, classe II e o Sistema Solar) e discutimos a formação de PAHs na superfície de grãos de poeira. Por fim, apresentamos as recentes detecções do clorobenzeno em corpos do Sistema Solar e suas implicações.

6.1 Detecção e formação de clorobenzeno: fase pré-estelar

A primeira molécula aromática a ser observada em um ambiente circunstelar foi o benzeno, especificamente na nebulosa pré-planetária CRL 618 (Cernicharo et al., 2001). A detecção do C_6H_6 foi feita pela análise dos espectros no infravermelho obtidos pelo observatório espacial ISO (*Infrared Space Observatory*), através da identificação de uma transição vibracional específica desta molécula, emitida no comprimento de onda de 14.85 μm . O benzeno, assim como os PAHs, não possuem momento de dipolo permanente o que impede a identificação dessa classe de compostos através de suas transições rotacionais. No entanto, a substituição de um hidrogênio lateral por outro átomo no anel aromático modifica a simetria da molécula, torna suas transições rotacionais ativas e possibilita sua detecção em radiofrequências. McGuire et al. (2018) relataram a descoberta da primeira molécula aromática com um grupo lateral a partir de transições rotacionais, a benzonitrila (C_6H_5CN), na região da nuvem molecular TMC-1. A descoberta da benzonitrila no MI incentiva a procura por outras moléculas aromáticas com átomos substituídos, tal como o clorobenzeno.

A identificação de moléculas é feita a partir do conhecimento das frequências (MHz) e dos coeficientes de Einstein A (s^{-1}) das transições, onde A é probabilidade por unidade de tempo para que ocorra a transição de um estado superior para um estado inferior. Estes parâmetros podem ser obtidos teoricamente ou experimentalmente. Transições rotacionais do clorobenzeno foram obtidas através do trabalho experimental desenvolvido por Kisiel (1990). Estes resultados poderiam ser usados para auxiliar na identificação das bandas dessa molécula em espectros rádio-observacionais. A tabela 6.1 lista os valores das frequências das transições rotacionais $J' \leftarrow J''$ do clorobenzeno referentes aos primeiros níveis rotacionais da molécula e a figura 6.1 mostra algumas linhas do espectro rotacional medido.

Atualmente existem bancos de dados espectroscópicos, ou seja, catálogos contendo as atribuições, as frequências e intensidades das transições rotacionais para diversas espécies moleculares, o que facilita muito a identificação de moléculas. Podemos citar o catálogo do *Jet Propulsion Laboratory* (JPL) da NASA¹, o banco de dados do NIST², o

¹<http://spec.jpl.nasa.gov/home.html>

²<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Micro/Html/contents.html>

Cologne Database for Molecular Spectroscopy (CDMS)³. Estes catálogos são constantemente atualizados, mas mesmo assim muitas moléculas, como o C₆H₅Cl, não constam nos mesmos.

TABELA 6.1: Valores de frequências (MHz) das transições para os primeiros níveis rotacionais da molécula de clorobenzeno (Kisiel, 1990).

| Transição $J'_{KaKc} \leftarrow J''_{KaKc}$ | Frequência (MHz) |
|--|------------------|
| 30.3 \leftarrow 20.2 | 8349.19 |
| 32.1 \leftarrow 22.0 | 8513.58 |
| 41.4 \leftarrow 31.3 | 10516.55 |
| 42.2 \leftarrow 32.1 | 11428.00 |
| 41.3 \leftarrow 31.2 | 11884.26 |
| 51.5 \leftarrow 41.4 | 13111.88 |
| 52.4 \leftarrow 42.3 | 14006.38 |
| 52.3 \leftarrow 42.2 | 14398.59 |
| 51.4 \leftarrow 41.3 | 14811.15 |
| 80.8 \leftarrow 70.7 | 21154.95 |
| 103.8 \leftarrow 93.7 | 28313.41 |
| 103.7 \leftarrow 93.6 | 28846.89 |

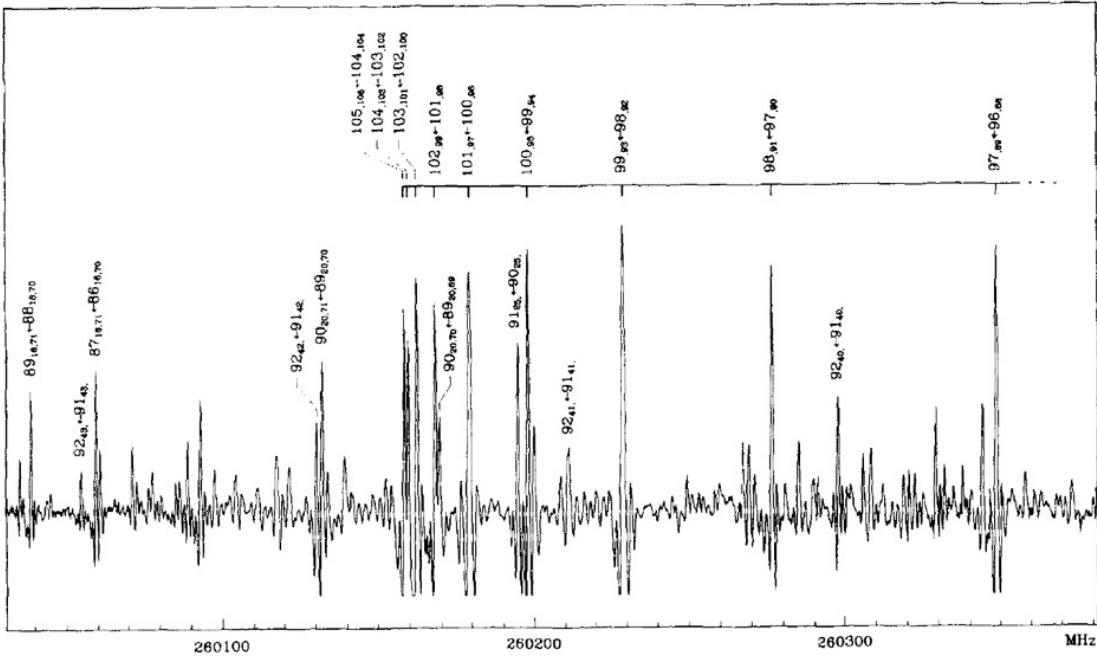
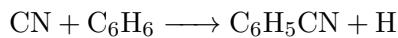


FIGURA 6.1: Espectro rotacional do clorobenzeno medido por Kisiel (1990).

As rotas que levam à formação de benzonitrila em ambientes de baixa temperatura e de baixa densidade ainda não foram estudadas com detalhe. Porém, a via mais

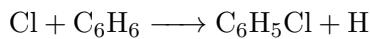
³<https://cdms.astro.uni-koeln.de/cdms/portal/queryForm>

promissora em uma nuvem molecular seria a formação da benzonitrila através da reação entre moléculas neutras (McGuire et al., 2018):



McGuire et al. (2018) determinaram a contribuição da reação acima para a abundância observada de benzonitrila na TMC-1, incluindo dados dessa reação, além de vias de destruição por fótons, íons e depleção em grãos. Os autores relataram que a densidade colunar de benzonitrila prevista no modelo é menor do que o valor observado por um fator de 4, indicando que deve haver outras rotas de formação da molécula que não foram previstas, como reações na superfície congelada dos grãos interestelares.

No caso do clorobenzeno, Sokolov et al. (1998) relataram sua formação na fase gasosa estudando a cinética e os mecanismos de reação entre átomos de cloro e benzeno em 298K. Assim como a benzonitrila, o clorobenzeno poderia ser formado pela reação entre moléculas neutras, conforme a reação abaixo, na fase gasosa de nuvens moleculares se a cinética da reação em baixas temperaturas for favorável.



6.2 Estabilidade do clorobenzeno gasoso na região da protoestrela IRAS 16293-2422: classe 0

Hot cores e *hot corinos* determinam a região em torno de uma protoestrela de alta e baixa massa, respectivamente, onde o manto de água congelada dos grãos interestelares começa a se sublimar devido a temperaturas acima de 100K. Com a sublimação do manto outras espécies embebidas no gelo também sublimam e, por isso, estas regiões são caracterizadas por uma elevada abundância de moléculas orgânicas complexas e nos últimos anos têm sido um dos principais alvos para detecção de novas espécies (Blake et al., 1994; van Dishoeck et al., 1995; Cazaux et al., 2003; Jørgensen et al., 2012; Fayolle et al., 2017; Zeng et al., 2019). Recentemente a primeira molécula orgânica clorada, o clorometano (CH_3Cl) foi detectada no *hot corino* da protoestrela IRAS 16293-2422 (Fayolle et al., 2017). Esta molécula é uma precursora do clorobenzeno, por essa razão,

neste trabalho este objeto foi escolhido para o estudo da estabilidade do clorobenzeno na fase gasosa.

6.2.1 IRAS 16293-2422

IRAS 16293-2422 é uma protoestrela classe 0 de baixa massa encontrada na região de formação estelar ρ Ofiúco, situada a uma distância de 120 pc. Possui uma luminosidade bolométrica estimada em $22 L_{\odot}$ (Crimier et al., 2010) e foi a primeira protoestrela identificada como binária, em que duas componentes, I16293A e I16293B, observadas no rádio e no milimétrico, estão separadas por 620 UA. Cada uma das componentes mostra uma emissão contínua e compacta no milimétrico em escalas de 100 UA, indicando que as duas protoestrelas são cercadas por uma estrutura compacta semelhante a um disco embutido em um envoltório circumbinário maior (Schöier et al., 2004; Jørgensen et al., 2016). Em outras palavras, IRAS 16293-2422 é uma protoestrela binária que possui um envoltório exterior frio que se estende em aproximadamente 6000 UA em torno de duas fontes, I16293A e I16293B, com uma região de *hot corino* em ≈ 100 UA. A figura 6.2 mostra uma imagem da IRAS 16293-2422 construída com a emissão no contínuo das duas componentes e obtida por dados do ALMA (Jørgensen et al., 2016).

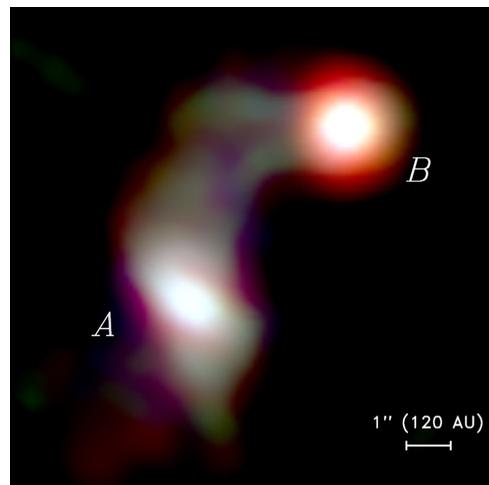


FIGURA 6.2: Imagem da IRAS 16293-2422 em três cores mostrando a emissão no contínuo em 3.0 mm (vermelho), 1.3 mm (verde), e 0.87 mm (azul) (bandas 3, 6 e 7 do ALMA) (Jørgensen et al., 2016).

A figura 6.3 mostra um mapa da composição química da IRAS 16293-2422 que varia drasticamente entre a região mais externa e interna do envoltório. A região externa é composta por uma baixa abundância molecular e na região do *hot corino* a abundância

de várias moléculas cresce ordens de magnitude devido à sublimação dos mantos de gelo nos grãos interestelares quando a temperatura é superior a 100K.

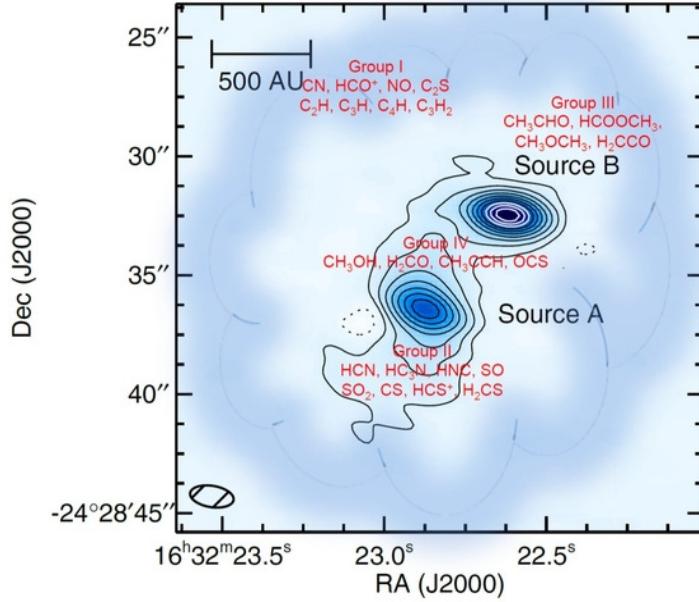


FIGURA 6.3: Mapa da composição química em torno das fontes A e B da IRAS 16293-2422. Grupo I está associado ao envoltório frio em volta de A e B; espécies no Grupo II estão relacionadas a fonte A e no Grupo III a fonte B; no Grupo IV estão presentes espécies do envoltório frio das duas fontes (Al-Edhari, 2016).

A alta variação da composição química que contorna as duas fontes da IRAS 16203-2422 deve se originar devido aos diferentes estágios evolutivos no qual se encontram os dois objetos. Apesar disso, até agora nenhum estudo procurou modelar separadamente a estrutura física das duas fontes para entender o que causa as diferenças químicas observadas (Al-Edhari, 2016).

6.2.2 Determinação da profundidade óptica

A IRAS 16293-2422, por ser uma protoestrela classe 0, ainda está altamente embedida em gás e poeira, o que leva a uma atenuação do seu fluxo de fótons pela profundidade óptica (τ) definida pela equação 6.1:

$$\tau = n_H \sigma_H(E)_{ab} r \quad (6.1)$$

onde n_H (cm^{-3}) é a densidade numérica do hidrogênio atômico, r (cm) é a distância percorrida pela radiação e $\sigma_H(E)_{ab}$ (cm^2) é a seção de choque de fotoabsorção do átomo

de hidrogênio em função da energia E , cujos valores na faixa dos raios X são obtidos pela equação proposta por Gorti & Hollenbach (2004):

$$\sigma_H(E)_{ab} = 1.2 \times 10^{-22} \left(\frac{E}{1\text{keV}} \right)^{-2.594} \quad (6.2)$$

A estrutura física da IRAS 16293-2422, ou seja, seu perfil de densidade de gás e poeira e sua temperatura, tem sido o objeto de vários estudos ao longo das últimas duas décadas (Ceccarelli et al., 2000; Schöier et al., 2002; Crimier et al., 2010; Pineda et al., 2012). A figura 6.4 mostra a estrutura do envoltório da IRAS 16293-2422 derivada no estudo de Crimier et al. (2010). Tanto a densidade quanto a temperatura tendem a crescer em direção ao centro. O limite interior do *hot corino* deve estar entre 30 UA, região onde há um caroço em volta da fonte causado pela pressão de radiação, e 75 UA, onde a temperatura começa a ser superior a 100K causando a sublimação do manto de água congelada nos grãos interestelares.

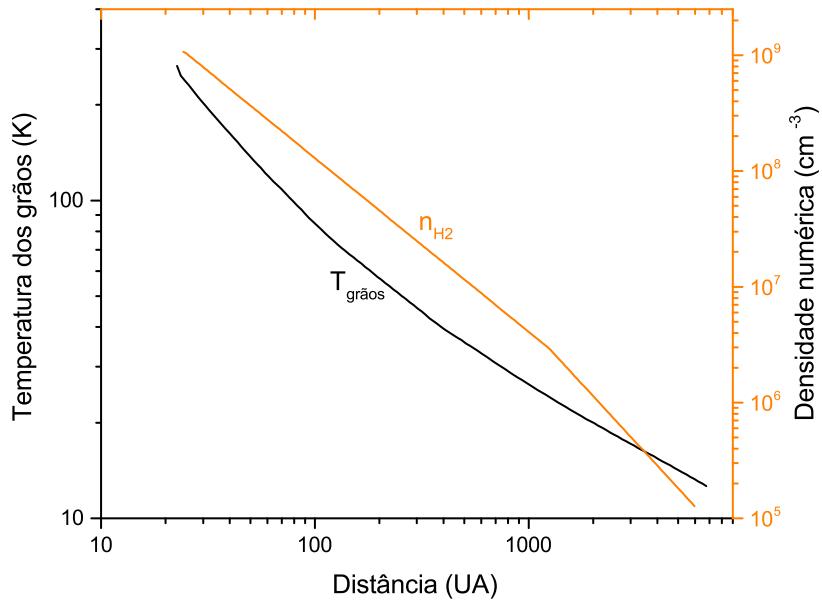


FIGURA 6.4: Perfil de densidade e temperatura da IRAS 16293-2422. Adaptado de Crimier et al. (2010) e Al-Edhari (2016).

Utilizando os valores de Crimier et al. (2010) da densidade numérica do hidrogênio molecular (n_{H_2}), calculamos a profundidade óptica na região da IRAS 16293-2422 utilizando a equação 6.1, sendo que a seção de choque foi multiplicada por um fator de 2 por utilizarmos os valores da densidade numérica do H_2 . Os resultados são vistos na figura 6.5.

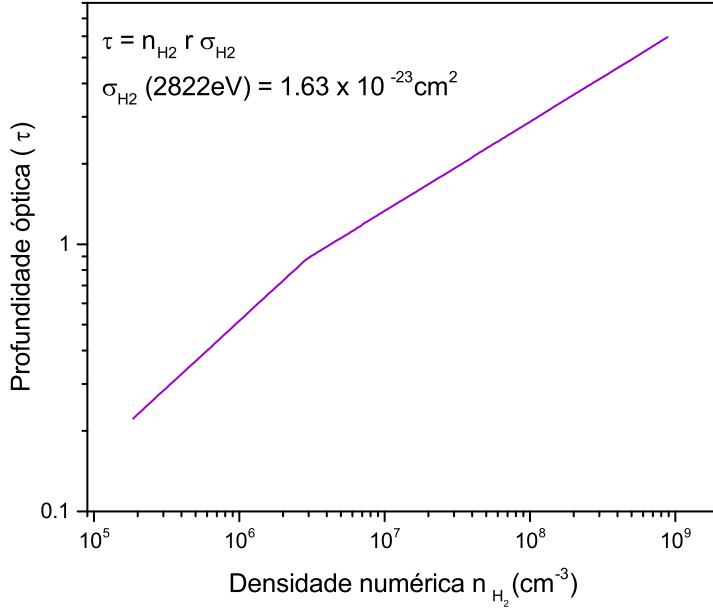


FIGURA 6.5: Valores da densidade numérica do H_2 na região da IRAS 16293-2422 obtidos por Crimier et al. (2010), comparados com o valor da profundidade óptica determinada a partir da equação 6.1.

6.2.3 Fluxo de fótons de raios X

Com os valores da profundidade óptica podemos determinar o fluxo de fótons, F_X , da IRAS 16293-2422 na energia de 2822 eV conhecendo valor da luminosidade da fonte na faixa dos raios X, L_X , através da equação 6.3:

$$F_X = \frac{L_X}{4\pi r^2 h\nu} e^{-\tau} \quad (6.3)$$

onde r é a distância da fonte de fótons, $e^{-\tau}$ é o fator de atenuação, e $h\nu$ é a energia dos fótons. A figura 6.6 mostra os resultados da determinação do fluxo de fótons de energia de 2822 eV na região da IRAS 16293-2422 com e sem o fator de atenuação causado pela profundidade óptica. A luminosidade na faixa de 0.5 a 6 keV foi obtida do trabalho de Stäuber et al. (2007), $L_X = 4 \times 10^{29} \text{ erg.s}^{-1}$.

Nota-se que se fluxo for calculado sem o fator de atenuação ($e^{-\tau}$), há uma diferença de três ordens de grandeza entre os valores, o que demonstra a importância da atenuação causada pela profundidade óptica no fluxo de raios X em objetos estelares na classe 0.

Além disso, de acordo com o modelo físico de Crimier et al. (2010) a densidade numérica do H_2 alcança seu valor máximo em 30 UA e decresce com a distância à

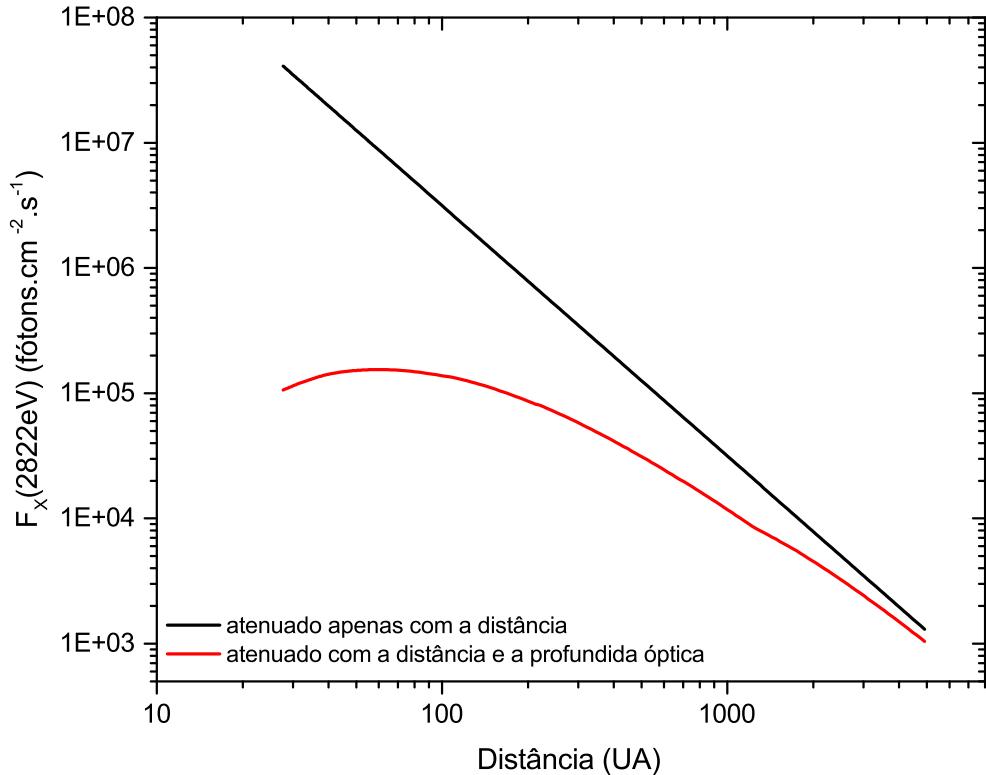


FIGURA 6.6: Fluxo de fótons de 2822 eV na região da protoestrela IRAS 16293-2422 com e sem o fator de atenuação sofrido pelo efeito da profundidade óptica (τ).

protoestrela, o mesmo comportamento da profundidade óptica τ (Fig. 6.4 e 6.5, respectivamente). Já o comportamento da curva do fluxo atenuado pela profundidade óptica, mostrado na figura 6.6, apresenta um valor mínimo em 30 UA, cresce até aproximadamente 80 UA e decresce. Porém, fisicamente este modelo não está correto pois o número de fótons não pode aumentar se não houver uma fonte para repôr o fluxo absorvido.

Para corrigir esse efeito, o fluxo com atenuação foi recalculado. Consideramos que a partir de 30 UA, onde ocorre a atenuação máxima ($\tau = 6$), a energia deve ser conservada:

$$dE_1 = dE_2 \quad (6.4a)$$

$$F(r_1)4\pi r_1^2 dt = F(r_2)4\pi r_2^2 dt \quad (6.4b)$$

$$F(r_2) = \frac{F(r_1)r_1^2}{r_2^2} = \frac{const}{r_2^2} \quad (6.4c)$$

A equação 6.4c representa o fluxo máximo que pode ser obtido após a atenuação máxima em 30 UA. Se o fluxo for calculado considerando a atenuação máxima como constante a partir de 30 UA obtemos o mesmo comportamento. Por consequência, para valores de $\tau < \tau_{\max}$ a variação do fluxo deve cair com o inverso do quadrado da distância. A figura 6.7 mostra o fluxo recalculado a partir da equação 6.4c, onde r_1 corresponde a 30 UA, e $F(30 \text{ UA})$ calculado com a atenuação máxima é igual a $F(30 \text{ UA}) = 1.06 \times 10^5 \text{ fóttons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

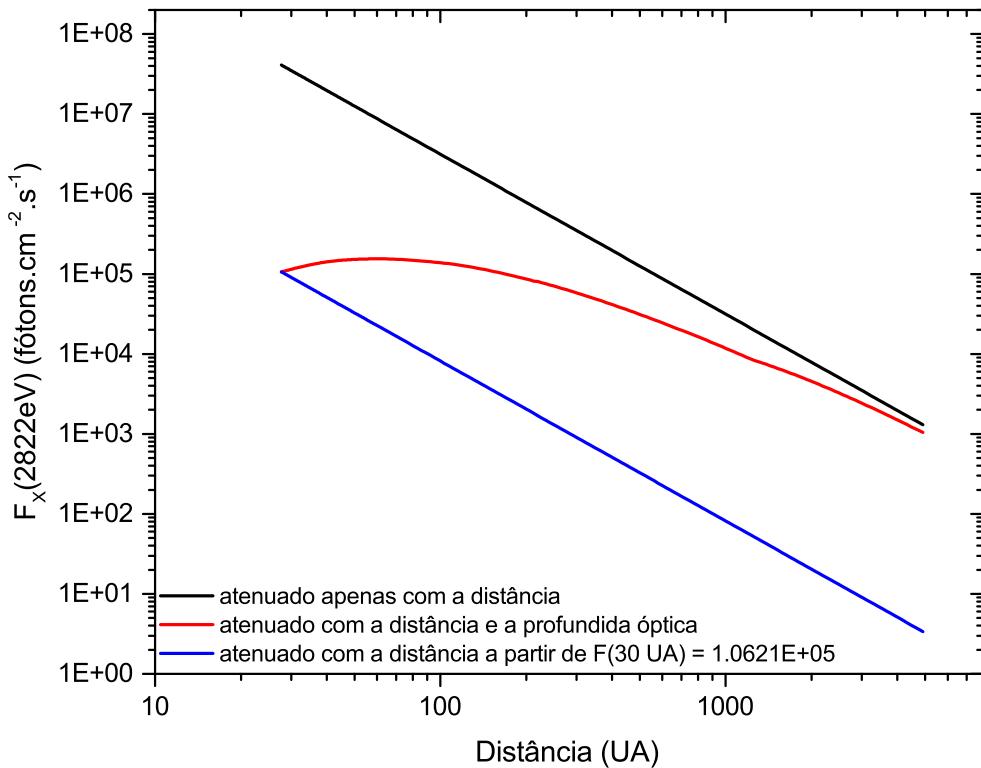


FIGURA 6.7: Fluxo de fótons de 2822 eV na região da protoestrela IRAS 16293-2422 com e sem o fator de atenuação e com o fluxo corrigido devido a absorção máxima em 30 UA.

A figura 6.8 mostra esquematicamente a variação do fluxo em função da distância na região da IRAS 16293-2422. Até 30 UA a pressão de radiação empurra o gás e a poeira formando um caroço em volta da estrela central. A profundidade óptica nesta região deve ser próxima de zero e desconsideraremos o fator de atenuação $e^{-\tau}$, o fluxo é inversamente proporcional ao quadrado da distância. A partir de 30 UA a atenuação pela profundidade óptica deve ser levada em conta devido a presença de matéria. Neste

ponto, a profundidade óptica também é máxima. Para distâncias maiores que 30 UA, o fator $e^{-\tau}$ não precisa mais ser levado em conta e o fluxo volta a decair com o quadrado da distância.

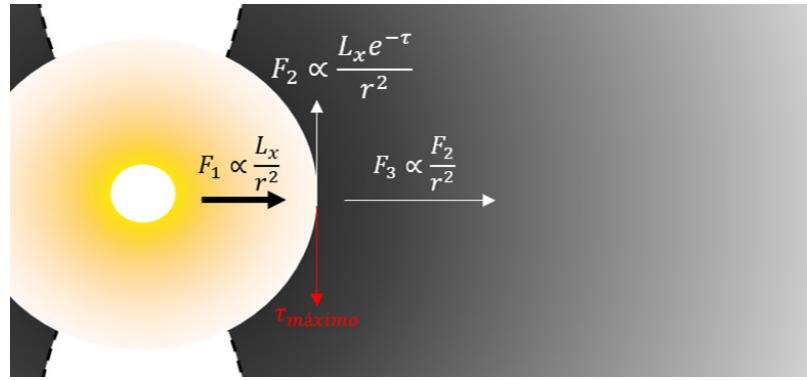


FIGURA 6.8: Representação esquemática da variação do fluxo de fótons na IRAS 16293-2422.

6.2.4 Tempo de meia-vida do clorobenzeno

A partir da seção de choque de fotodissociação $\sigma_d(E)$ (cm^2) (Eq. 4.2) e do fluxo de fótons $F_X(E)$ (fótons $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) podemos estimar a abundância molecular de uma espécie em um objeto astronômico. O decrescimento da abundância de uma dada molécula sujeita a um campo de radiação pode ser escrito de acordo com a equação 6.5 (Cottin et al., 2003; Boechat-Roberty et al., 2009; Andrade et al., 2010; Quitián-Lara et al., 2018):

$$-\frac{dN}{dt} = N k_d \quad (6.5)$$

onde N é a densidade colunar (cm^{-2}) e k_d é a taxa de fotodissociação (s^{-1}), dada por:

$$k_d = \int_{E_1}^{E_2} \sigma_d(E) F_X(E) dE \quad (6.6)$$

Conhecendo fluxo de fótons da fonte na faixa de energia de interesse para a determinação da taxa de fotodissociação podemos estimar o tempo de meia-vida de uma dada molécula neste ambiente integrando a equação 6.5:

$$N(t) = N_0 \exp(-k_d t) \quad (6.7)$$

O tempo de meia-vida, $t_{1/2}$, da molécula que corresponde a $N(t) = N_0/2$ será:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} \quad (6.8)$$

Os resultados da determinação do tempo de meia-vida do clorobenzeno na fase gasosa na região do *hot corino* (30 - 75 UA) da protoestrela IRAS 16293-1422 são vistos na figura 6.9.

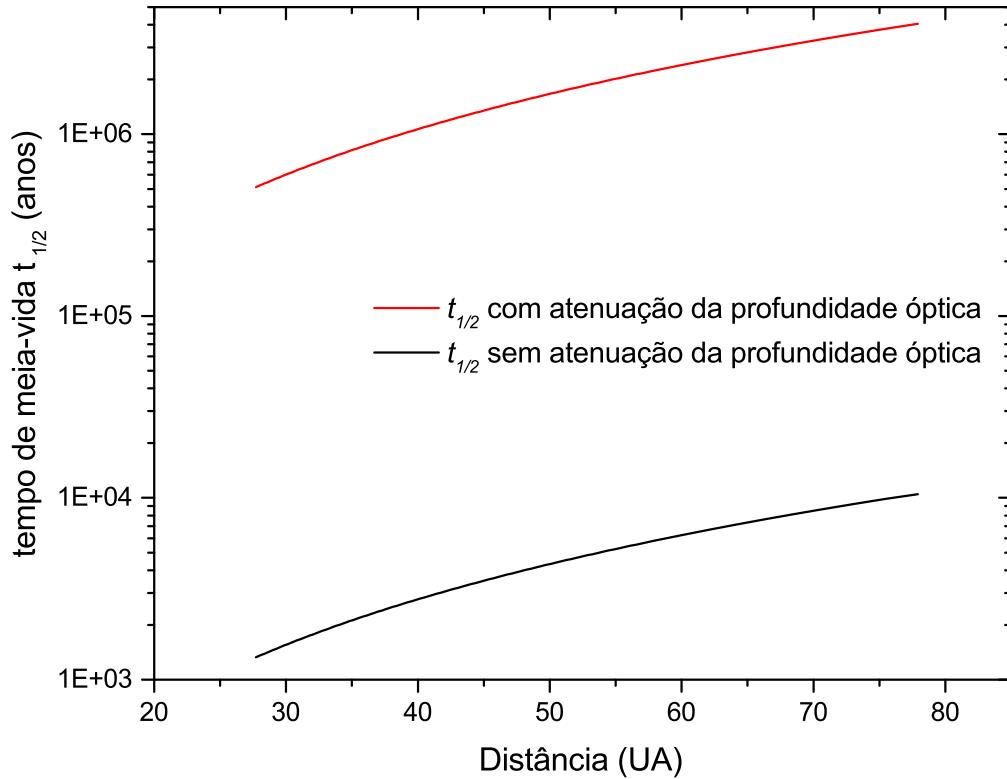


FIGURA 6.9: Tempo de meia-vida do clorobenzeno exposto a fótons de raios X de 2822 eV na região do *hot-corino* da protoestrela IRAS 16293-2422.

Se a atenuação causada pela profundidade óptica não for levada em consideração no cálculo do fluxo, o tempo de meia-vida do clorobenzeno decai em três ordens de grandeza. A alta abundância de moléculas orgânicas complexas encontrada em *hot corinos* deve estar relacionada à sublimação do manto de gelo de água em temperaturas superiores à 100 K e a proteção contra o fluxo radiativo da estrela central causada pela atenuação da profundidade óptica. Além disso, fótons de raios X possuem uma

seção de choque de absorção menor e conseguem penetrar o disco protoplanetário mais profundamente. Portanto, para energias menores o efeito desta atenuação deve ser ainda mais pronunciado.

6.3 Processamento químico de moléculas condensadas em ambientes circunstelares

A figura 6.10 apresenta os dados de fluência obtidos através da integração do fluxo de fótons monocromáticos em 2822 eV durante o tempo de exposição. Usamos a fluência para converter o tempo de irradiação do experimento para exposição ao fluxo de fótons em ambientes circunstelares análogos ao Sistema Solar, mas em diferentes fases de evolução, usando uma metodologia similar a proposta por Lattelais et al. (2011). Consideramos a exposição no Sistema Solar, no disco protoplanetário da fonte TW Hydrae (classe II) e o ambiente da protoestrela IRAS 16293-2422 (classe 0).

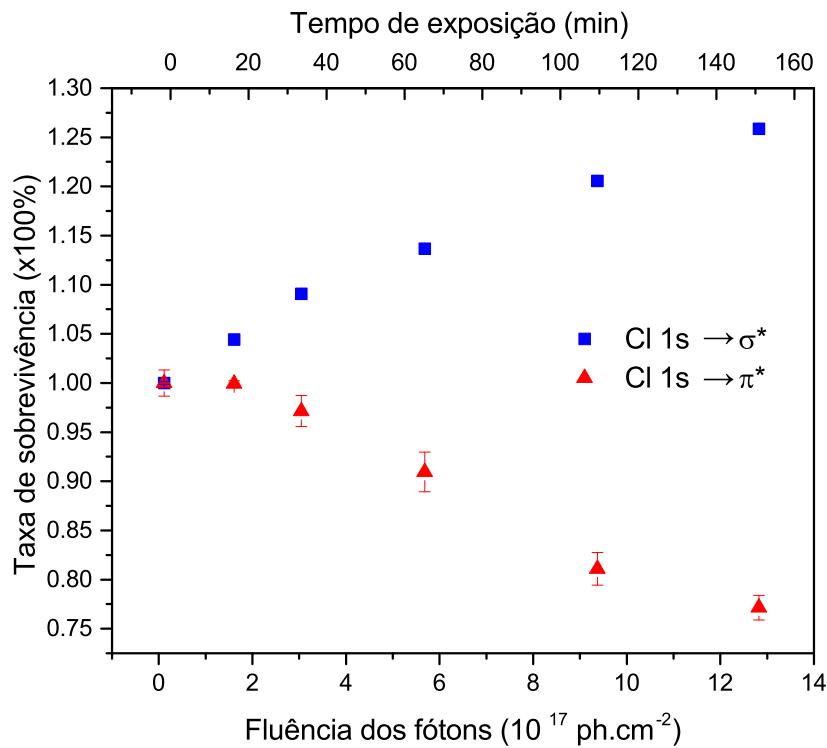


FIGURA 6.10: Fluência dos fótons durante a irradiação em 2822 eV.

A conversão do tempo de irradiação do experimento em tempo de irradiação em um ambiente astronômico inclui conhecer os dados do fluxo da fonte na energia de interesse. O fluxo de fótons em 2822 eV da IRAS 16293-2422 em função da distância

foi determinado na seção 6.2.3. Para a obtenção do fluxo da TW Hydrae utilizamos novamente a equação 6.3, com o valor $L_X = 2.0 \times 10^{30} \text{ erg.s}^{-1}$ integrado entre 0.2 a 10 KeV (Robrade & Schmitt, 2006) e profundidade óptica $\tau = 1$. Para o cálculo do fluxo de raios X no Sistema Solar, utilizamos do fluxo de raios X determinado por Caspi et al. (2015) em 1 UA. As figuras 6.11 e 6.12 mostram os resultados do fluxo de fótons em 2822 eV em função da distância a estrela TW Hydrae e ao Sol, respectivamente.

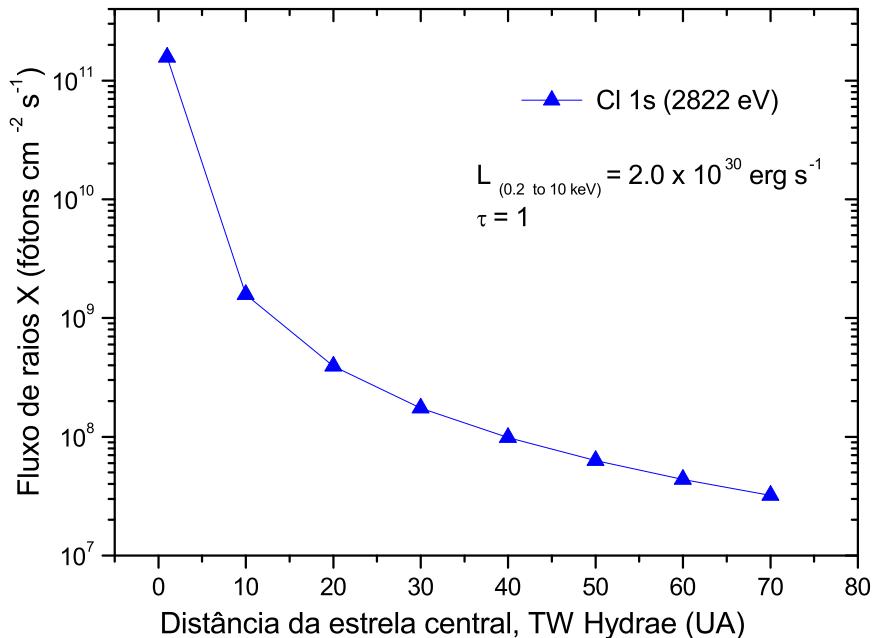


FIGURA 6.11: Fluxo de fótons em 2822 eV na região da estrela T-Tauri TW Hydrae.

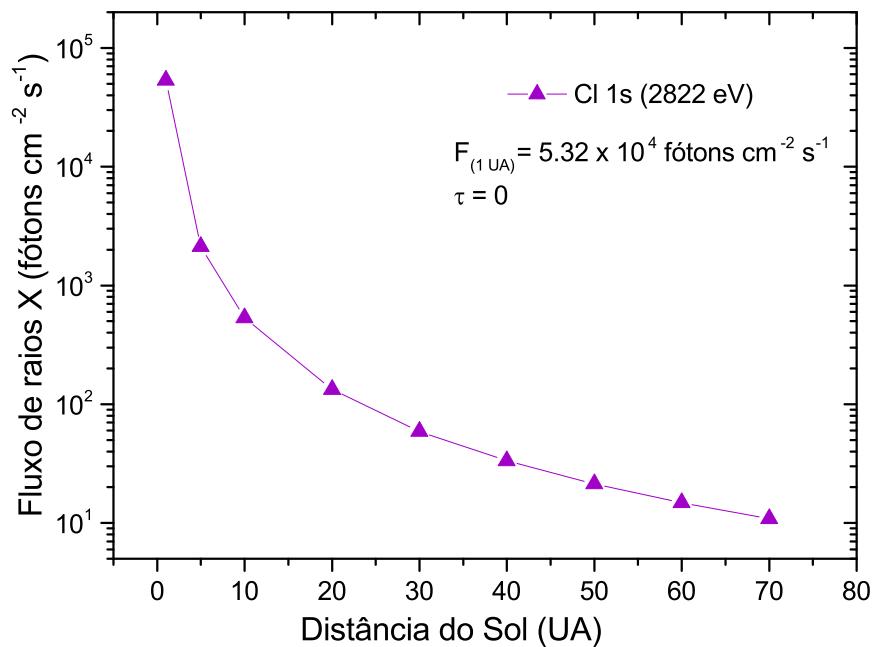


FIGURA 6.12: Fluxo de fótons em 2822 eV no Sistema Solar

Para comparar com os dados de fluência do experimento, integramos o fluxo de fótons das fontes no tempo do experimento. Para a fonte IRAS 16293-2422, por exemplo, a uma distância de 90 UA temos uma Fluência_{IRAS} = 9.0×10^6 fótons.cm⁻². A fluência na amostra com 15 min de exposição é Fluência_{amostra} = 1.61×10^{17} fótons.cm⁻². Para sabermos quantas vezes a fluência sobre a amostra é maior que a fluência no ambiente astronômico, dividimos os valores:

$$\frac{Flu_{amostra}}{Flu_{IRAS}} = 1.79 \times 10^{10} \quad (6.9)$$

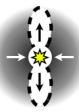
Multiplicando esse valor pelo tempo de exposição no experimento de 15min (900s), temos a conversão para o tempo de exposição no ambiente astronômico:

$$(1.79 \times 10^{10}) \times 900 \text{ s} = 1.61 \times 10^{13} \text{ s} = 1.7 \times 10^4 \text{ anos} \quad (6.10)$$

A tabela 6.2 apresenta os resultados para as três regiões circunstelares considerando o fluxo em diferentes distância da fonte de fótons. As distâncias em cada ambiente foram selecionadas com base na sua linha de neve que determina o início da região onde há gelo de água. Para o Sistema Solar atual, a linha deve estar em 5 UA (Cieza et al., 2016). No disco protoplanetário da TW Hydrae, Qi et al. (2013) determinaram a linha de neve de CO em 30 UA. Portanto, consideramos a linha de neve de água em uma distância menor, em 20 UA. No sistema da IRAS 16293-2422, a figura 6.4 mostra a linha de neve a partir de 75 UA (Crimier et al., 2010).

Nota-se que o sistema da IRAS 16293-2422 e o Sistema Solar apresentaram os maiores tempos de exposição para alcançar a mesma fluência dos experimentos, portanto, as condições físicas desses ambientes não favorecem o processamento químico na superfícies dos grãos circunstelares. O Sistema Solar é uma região circunstelar consolidada com profundidade óptica tendendo a zero e a luminosidade nos raios X do Sol (10^{20} erg.s⁻¹) é muito menor se comparada a luminosidade de estrelas em sistemas mais jovens. Apesar de IRAS 16293-2422 ser uma protoestrela que deve possuir uma luminosidade alta na faixa dos raios X, da ordem de 10^{29} erg.s⁻¹, a alta profundidade óptica da região diminui o fluxo de raios X e dificulta o processamento químico dos mantos na superfície dos grãos interestelares. No caso do sistema da TW Hydrae, temos uma luminosidade de

TABELA 6.2: Tempo de exposição a fótons de raios X nos experimentos e o tempo correspondente para alcançar a mesma fluência em diferentes ambientes circunstelares.

| | | Irradiação no Experimento | | | | | | |
|---|--------|---------------------------|------|------|------|------|--------|---------|
| | | Distância | 15 | 30 | 60 | 105 | 150 | minutos |
| Exposição IRAS 16293-2422 | | | | | | | | |
|  | 90 UA | 1.7 | 3.2 | 6.0 | 9.9 | 13.6 | 10^4 | anos |
| | 100 UA | 2.0 | 3.4 | 7.2 | 12.0 | 16.4 | 10^4 | anos |
| | 110 UA | 2.6 | 4.9 | 9.1 | 15 | 20.5 | 10^4 | anos |
| | 120 UA | 2.9 | 5.5 | 10.4 | 17.1 | 23.4 | 10^4 | anos |
| Exposição TW Hydrael | | | | | | | | |
|  | 20 UA | 0.4 | 0.8 | 1.5 | 2.5 | 3.4 | | anos |
| | 30 UA | 1.0 | 1.8 | 3.4 | 5.7 | 7.8 | | anos |
| | 40 UA | 1.7 | 3.3 | 6.1 | 10.1 | 13.8 | | anos |
| | 50 UA | 2.7 | 5.1 | 9.5 | 15.7 | 21.5 | | anos |
| Exposição Sistema Solar | | | | | | | | |
|  | 5 UA | 0.08 | 0.15 | 0.28 | 0.46 | 0.64 | 10^6 | anos |
| | 10 UA | 0.3 | 0.6 | 1.1 | 1.8 | 2.5 | 10^6 | anos |
| | 20 UA | 1.3 | 2.4 | 4.5 | 7.4 | 10.2 | 10^6 | anos |
| | 40 UA | 4.0 | 8.0 | 16.0 | 27.0 | 35.0 | 10^6 | anos |

raios X da ordem de 10^{30} erg.s $^{-1}$ e um tempo de exposição da ordem de alguns anos. A TW Hydrael se encontra na classe II de formação estelar, seu disco protoplanetário está em uma fase mais evoluída e sua profundidade óptica é muito menor. Dessa forma, o processamento químico dos grãos interestelares é favorecido em objetos na classe II.

Apesar de várias rotas de formação de PAHs, além das citadas na introdução, já terem sido propostas, nenhuma delas ou combinação realista das mesmas pode explicar a abundância de PAHs no MI adequadamente. Dessa forma, pesquisas experimentais, teóricas e observacionais são necessárias para encontrar mecanismos de formação conclusivos. A formação de PAHs na superfície congelada dos grãos interestelares é um campo emergente. Sabe-se que os PAHs podem se condensar e formar camadas de gelo misturado com outras espécies nos mantos de grãos interestelares, mas relativamente poucas pesquisas foram realizadas se a sua formação também pode ocorrer nessas condições (Bernstein et al., 2002; Bouwman et al., 2011; Cook et al., 2015; Oberg, 2016; Schaveling, 2016).

Experimentos realizados por Cataldo et al. (2016) mostraram a formação de PAHs clorados na fase gasosa a partir de vapor de carbono (C_2) e sob uma atmosfera de Cl_2 , simulando condições semelhantes ao ambiente circunstelar de estrelas pós-AGB. Já resultados apresentados no capítulo 5 sugerem uma rota alternativa para a formação de PAHs no manto congelado dos grãos em ambientes circunstelares jovens, tal como o disco protoplanetário da TW Hydrael. A substituição do hidrogênio pelo átomo de cloro

em anéis aromáticos, clorobenzeno ou PAHs clorados, induz a formação de radicais que são o ponto de partida para reações em cadeia e o crescimento de espécies maiores.

6.4 Detecções do clorobenzeno no Sistema Solar: disco planetário consolidado

Moléculas orgânicas cloradas foram encontradas em amostras de meteoritos e no solo de Marte. Clorobenzeno foi descoberto em solo marciano através dos dados colhidos pelo instrumento SAM (*Sample Analysis at Mars*) presente no rover *Curiosity* (Freissinet et al., 2015). Recentemente os dados do cromatógrafo a gás presente no Lander 2 da missão Viking, realizada a partir de 1976, foram revistos no trabalho de Guzman et al. (2018) revelando igualmente a presença de clorobenzeno em Marte.

Clorobenzeno (C_6H_5Cl) e diclorobenzeno ($C_6H_4Cl_2$) foram identificados em amostras dos meteoritos Orgueil e Cold Bokkeveld (Studier et al., 1965). Schöler et al. (2005) analisou o conteúdo de compostos orgânicos halogenados nos meteoritos Murray, Murchison, Cold Bokkeveld e Orgueil mostrando que eles contêm ácido 4-clorobenzóico, ácido 2,4-diclorobenzoico e ácido 2,6-diclorobenzóico em graus variados. Provavelmente estes compostos também poderiam estar congelados em grãos circunsolares e terem contribuído para a formação de PAHs em nosso ambiente interplanetário. As moléculas de bifenilo e trifenileno foram reportadas em amostras do meteorito Paris, o mais primitivo da classe dos condritos-CM carbonáceos (Martins et al., 2015).

Capítulo 7

Conclusão

7.1 Clorobenzeno na fase gasosa

Estudamos os mecanismos de fotodissociação do clorobenzeno na fase gasosa induzidos pela absorção de fótons de raios X na energia da ressonância de excitação para elétrons na camada interna do cloro, Cl 1s, em 2822 eV. Os experimentos foram conduzidos na linha de luz SXS do LNLS usando a técnica da espectrometria de massas por tempo de voo. Aplicamos esses resultados para estudar a estabilidade do clorobenzeno na região do *hot corino* da protoestrela IRAS 16293-2422, através da determinação da taxa de dissociação e do seu tempo de meia-vida neste ambiente, e chegamos às seguintes conclusões:

1. A partir do espectro de massas foram obtidos os valores de rendimento parcial iônico (PIY %) dos fragmentos, tabela 4.1, para derivar a seção de choque de fotodissociação (σ_d) do clorobenzeno na energia de 2822 eV. Comparando os valores de $\sigma_d = 4.04 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ e a seção de choque de fotoabsorção $\sigma_{ab} = 4.06 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, verificamos que $\sigma_d \approx \sigma_{ab}$. Portanto, todo fóton de 2822 eV absorvido pela molécula de clorobenzeno na fase gasosa leva a sua dissociação.
2. Com o objetivo de obter o tempo de meia-vida do clorobenzeno no ambiente da protoestrela IRAS 16293-2422, precisávamos conhecer, além do valor de σ_d , o fluxo de raios X da fonte de fótons para determinar a taxa de dissociação da molécula em uma dada energia. Utilizamos um modelo radiativo para determinar o fluxo de

fótons em 2822 eV considerando a atenuação causada pela profundidade óptica, τ , já que a IRAS 16293-2422 ainda está altamente embebida em gás e poeira.

3. Utilizando a densidade numérica do H₂, figura 6.4, determinamos que a profundidade óptica da região circunstelar da IRAS 16293-2422 varia entre $\tau = 5.9$ em 30 UA, região mais próxima da protoestrela, e $\tau = 0.2$ em 5000 UA. Ou seja, o fluxo de fótons que sai da fonte central normalmente cai com o quadrado da distância. Porém, neste objeto protoestrelar em particular e de acordo com o modelo, na distância de 30 UA o acúmulo de matéria provocado pela pressão da radiação estelar, aumenta a densidade numérica de H₂, valor de τ atinge um valor de 5.9 e o fluxo diminui abruptamente. Recalculamos o fluxo considerando que a partir da absorção máxima, em 30 UA, o fluxo F₂, atenuado por e^{-6} , continua a decair somente com o quadrado da distância.
4. Determinamos o tempo de meia-vida do clorobenzeno na região do *hot corino* da IRAS 16293-2422, entre 30 e 75 UA. Mostramos que o tempo de meia-vida calculado sem levar em conta a absorção causada pela profundidade óptica é da ordem de 10³ anos, três ordens de grandeza menor que o tempo de meia-vida do clorobenzeno considerando o fluxo atenuado pela profundidade óptica, 10⁶ anos (Fig. 6.8).
5. A diminuição do fluxo de raios X causada pela atenuação da profundidade óptica deve proteger as moléculas na região do *hot corino* aumentando seu tempo de meia-vida. Dessa forma, a alta abundância de moléculas orgânicas complexas em *hot corinos* deve ocorrer devido a sublimação do manto congelado dos grãos em temperaturas superiores a 100 K, populando a fase gasosa com moléculas formadas na fase condensada, e a proteção dessas espécies contra o fluxo radiativo da estrela causada pela alta profundidade óptica.

7.2 Clorobenzeno na fase condensada

Investigamos a formação de moléculas na superfície de grãos interestelares e circunstelares contendo clorobenzeno através da fotodegradação da molécula na fase condensada induzida por fótons de raios X. Utilizamos um feixe de raios X monocromático em 2822 eV, que corresponde a energia da ressonância Cl 1s → σ*, e em 2850 eV, acima

do potência de ionização de elétrons na camada interna do cloro. Acompanhamos as modificações químicas causadas pela interação com os raios X na superfície da amostra através da técnica de Espectroscopia de Absorção de Raios X, NEXAFS. A seguir as conclusões do estudo:

1. A desconvolução dos espectros do clorobenzeno irradiados com fótons de 2822 eV e 2850 eV mostrou que os raios X haviam induzido uma modificação química na amostra devido a variação na área das transições $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ e π^* com o tempo de exposição (Fig. 5.2), onde:
 - (a) a área correspondente a transição $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ no espectro de 2822 eV aumentou com o tempo;
 - (b) a área dessa transição nos espectros irradiados com 2850 eV diminuiu com o tempo;
 - (c) a área da transição $\text{Cl } 1s \rightarrow \pi^*$ em todos os espectros irradiados, em 2822 eV e 2850 eV, diminuiu com o tempo.
2. Um estudo teórico, conduzido por Bruno N. C. Tenório e colaboradores do IQ-UFRJ, com o objetivo de calcular os espectros de absorção de raios-X por moléculas aromáticas cloradas e verificar se estes poderiam explicar o comportamento experimental observado. Sabendo que a formação de moléculas aromáticas cloradas a partir da fotodegradação do clorobenzeno com fótons no UV já havia sido relatada no trabalho de Klán et al. (2000). O estudo teórico mostrou que:
 - (a) os espectros de absorção de raios X de moléculas dicloradas não correspondiam ao comportamento experimental;
 - (b) os espectros de absorção de raios X de moléculas monocloradas bifeniladas e terfeniladas explicavam a diminuição no perfil de absorção da transição $\text{Cl } 1s \rightarrow \pi^*$, mas não explicavam o comportamento da região referente a transição $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$;
 - (c) através dos gráficos de superfície de energia potencial foi possível verificar que a quebra homolítica da ligação C-Cl é favorecida apenas através da irradiação do clorobenzeno condensado com fótons em 2822 eV;

- (d) O acúmulo de átomos de cloro deve ocorrer na superfície condensada da amostra devido ao alto perfil dissociativo da ligação C-Cl no estado excitado $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$, o que tende a aumentar o perfil de absorção na região de 2822 eV. Enquanto a diminuição no perfil de absorção na região das outras transições pode ser explicado devido degradação da amostra e a formação de espécies $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$. O que explica a observação experimental da figura 5.2;
- (e) devido a homólise da ligação C-Cl se formam os radicais Cl^\bullet e $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ que podem reagir e formar espécies maiores, como moléculas cloradas bifeniladas e terfeniladas.
3. Convertemos o tempo de exposição à fótons de raios X nos experimentos, usando a fluência dos fótons, para o tempo de exposição em ambientes circunstelares de objetos que se encontram em diferentes fases de evolução. Para a protoestrela IRAS 16293-2422 (Classe 0), encontramos um tempo de exposição da ordem de 10^4 anos para alcançar a mesma fluência dos experimentos. Na região da estrela T-Tauri TW Hydrael (Classe II) o tempo foi de alguns anos e no Sistema Solar, 10^6 anos. Concluímos que objetos na classe II de evolução estelar devem favorecer o processamento químico das moléculas condensadas na superfície dos grãos interestelares devido ao tempo de exposição menor para induzir reações químicas.
4. Discutimos a necessidade de pesquisas experimentais, teóricas e observacionais para elucidarmos mecanismos de formação e destruição que expliquem a abundância de PAHs no meio interestelar e circunstelar. Nossos resultados experimentais mostram a formação de moléculas aromáticas cloradas a partir da interação de raios X com o clorobenzeno condensado e sugerem uma rota alternativa para a formação de PAHs no manto congelado dos grãos em ambientes circunstelares jovens, tal como o disco protoplanetário da TW Hydrael.

7.3 Perspectivas futuras

Radiotelescópios de alta resolução como o ALMA e o NOEMA (*Northern Extended Millimeter Array*) estão atualmente em funcionamento e revelam a cada ano a descoberta de novas moléculas no meio interestelar e ambientes circunstelares. Esperamos que os resultados apresentados nesta dissertação auxiliem na busca de moléculas aromáticas

cloradas através desses instrumentos. Nosso grupo de pesquisa em astroquímica do observatório do Valongo deve começar a redução de espectros obtidos com o radiotelescópio APEX (*Atacama Pathfinder Experiment*) tendo, como um dos objetivos, a busca por bandas pertencentes a moléculas cloradas. Em breve, o radiotelescópio LLAMA (*Large Latin American Millimeter Array*) estará disponível para a comunidade científica brasileira expandindo as possibilidades de projetos de observação nos próximos anos. A previsão de lançamento do Telescópio Espacial James Webb também promete fornecer dados observacionais que podem ajudar a resolver a questão do mecanismo de formação de PAHs no espaço. O James Webb terá uma resolução espacial sem precedentes, o que significa que ele poderá rastrear PAHs e os suas moléculas precursoras possibilitando o estudo de novas rotas para sua formação.

Apêndice A

Desconvolução dos espectros de absorção de raios X

O software Athena de processamento e análise de dados de Espectroscopia de Absorção de raios X foi usado para realizar o tratamento de todos os espectros NEXAFS (Ravel & Newville, 2005) mostrados nos capítulos 3 e 5. A interface do programa onde é possível realizar o procedimento de desconvolução é mostrada na figura A.1. Em seguida, apresentamos os espectros referentes a degradação com fótons de 2822 eV e 2850 eV.

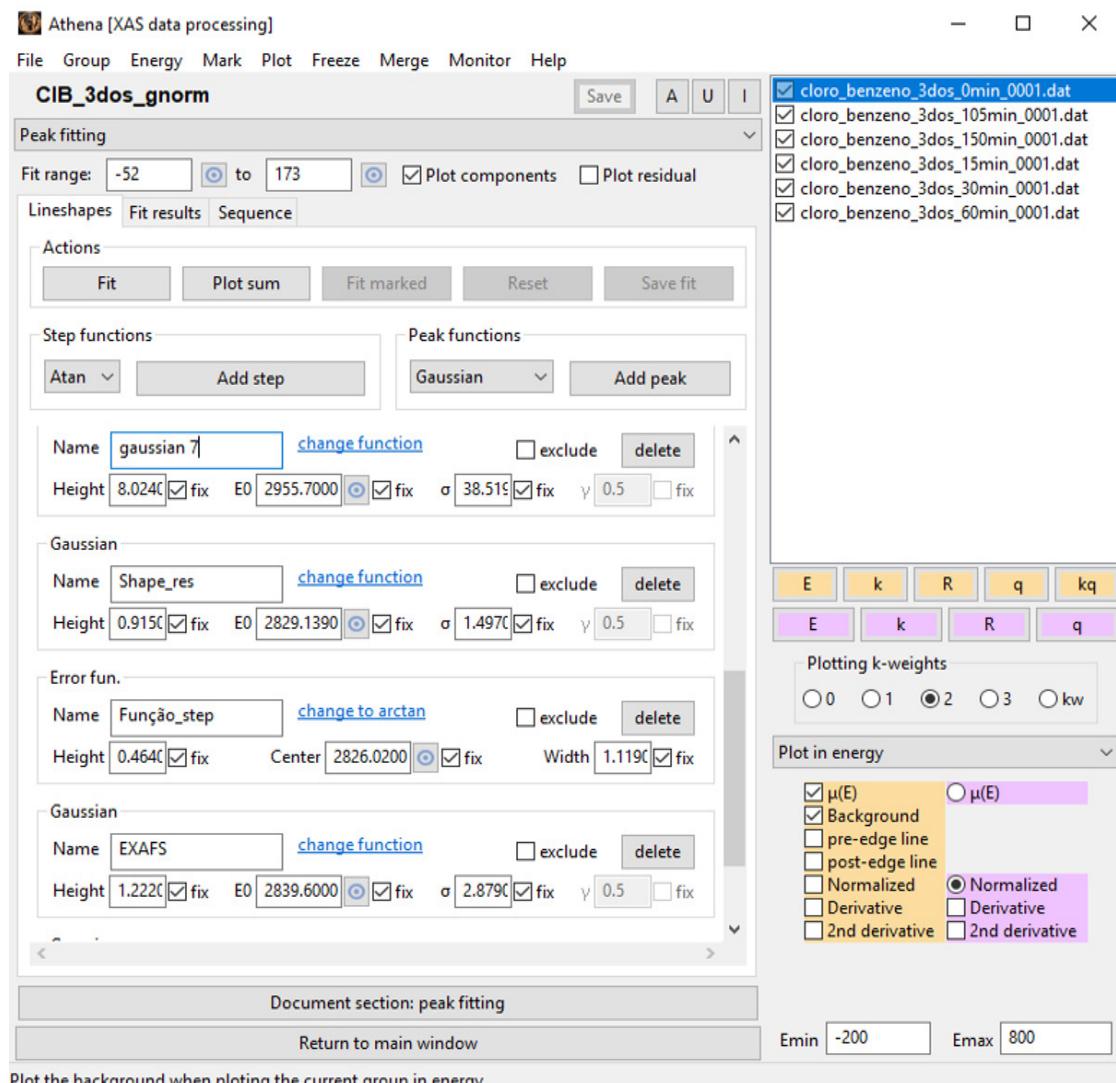


FIGURA A.1: Interface do programa Athena para desconvolução de espectros de absorção de raios X (Ravel & Newville, 2005).

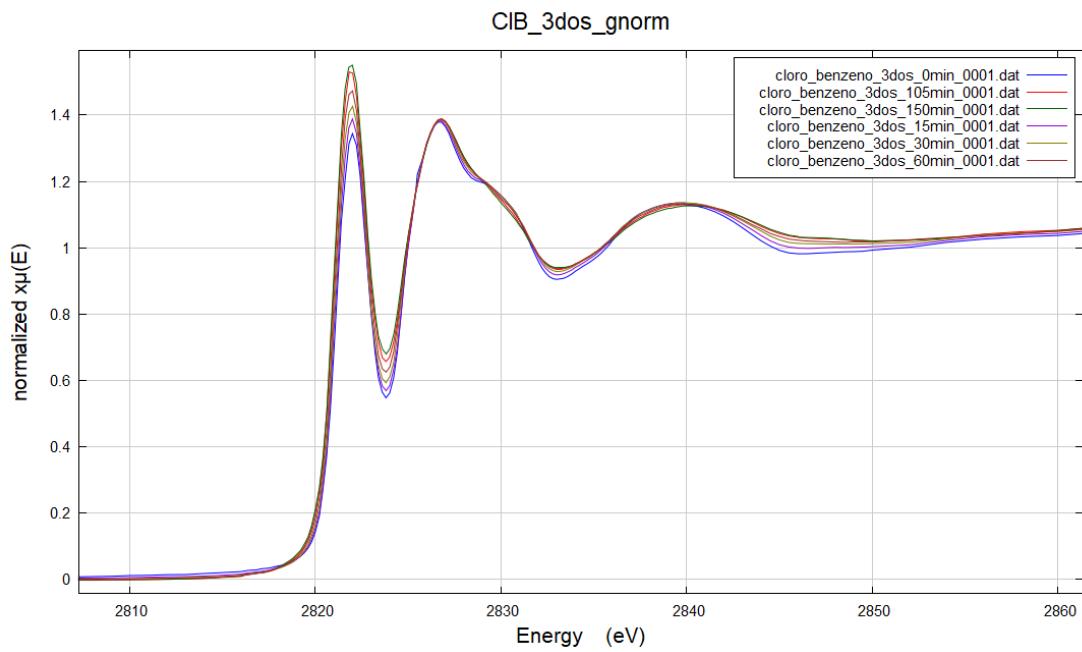


FIGURA A.2: Espectros do clorobenzeno condensado exposto durante 150min à fótons de 2822 eV. Os espectros foram registrados em 0 min (sem irradiação), 15, 30, 60, 105 e 150min de irradiação.

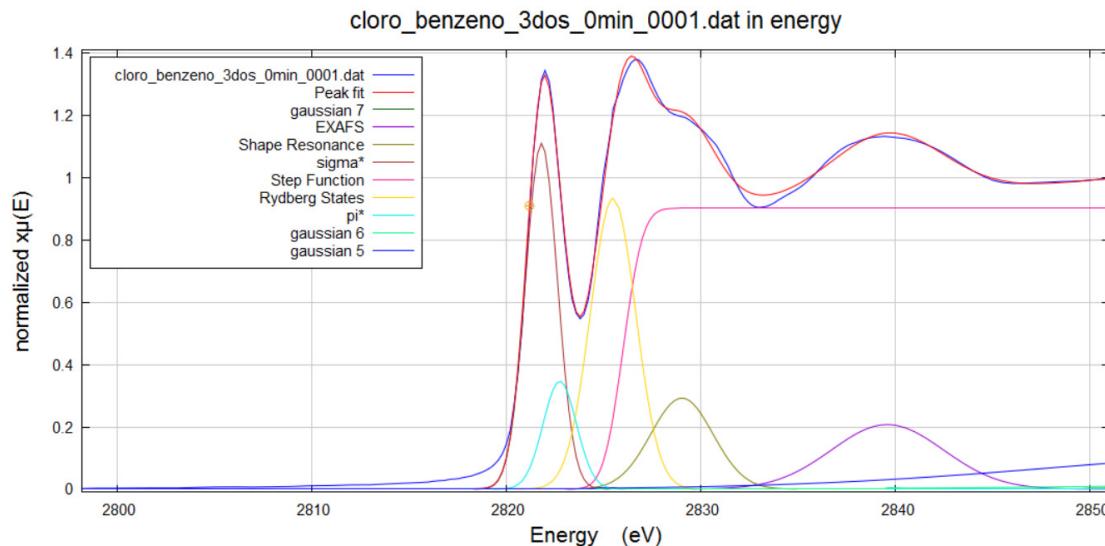


FIGURA A.3: Espectro desconvoluído do clorobenzeno antes da irradiação com fótons de 2822 eV.

TABELA A.1: Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado antes da irradiação (0 min) com fótons de 2822 eV.

| Transições | energia (eV) | área (u.a.) | largura (u.a.) |
|-------------------------|--------------|-------------|----------------|
| Cl 1s → σ^* | 2821.6 | 2.279 | 0.819 |
| Cl 1s → π^* | 2821.8 | 0.742 | 0.855 |
| Trans. de Rydberg | 2825.3 | 2.727 | 1.165 |
| Res. de forma | 2829.0 | 1.168 | 1.594 |
| EXAFS | 2839.6 | 1.495 | 2.879 |
| Gaussianas 5 | 2862.8 | 4.012 | 13.8 |
| Gaussianas 6 | 2893.8 | 3.613 | 21.5 |
| Gaussianas 7 | 2955.7 | 10.4 | 38.5 |
| Potencial de Ionização. | 2826.0 | 0.451 | 1.1 |

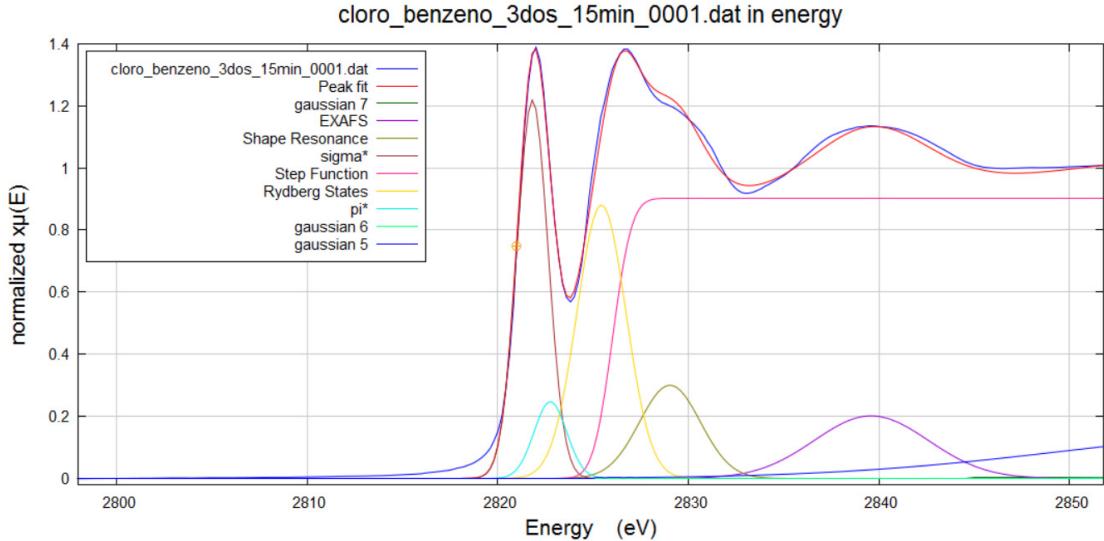


FIGURA A.4: Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2822 eV durante 15min.

TABELA A.2: Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado e irradiado fótons de 2822 eV durante 15min.

| Transições | energia (eV) | área (u.a.) | largura (u.a.) |
|-------------------------|--------------|-------------|----------------|
| Cl 1s → σ^* | 2821.6 | 2.379 | 0.819 |
| Cl 1s → π^* | 2821.8 | 0.733 | 0.855 |
| Trans. de Rydberg | 2825.3 | 2.732 | 1.165 |
| Res. de forma | 2829.0 | 1.199 | 1.594 |
| EXAFS | 2839.6 | 1.513 | 2.879 |
| Gaussiana 5 | 2862.8 | 4.546 | 13.8 |
| Gaussiana 6 | 2893.8 | 3.500 | 21.5 |
| Gaussiana 7 | 2955.7 | 10.5 | 38.5 |
| Potencial de Ionização. | 2826.0 | 0.451 | 1.1 |

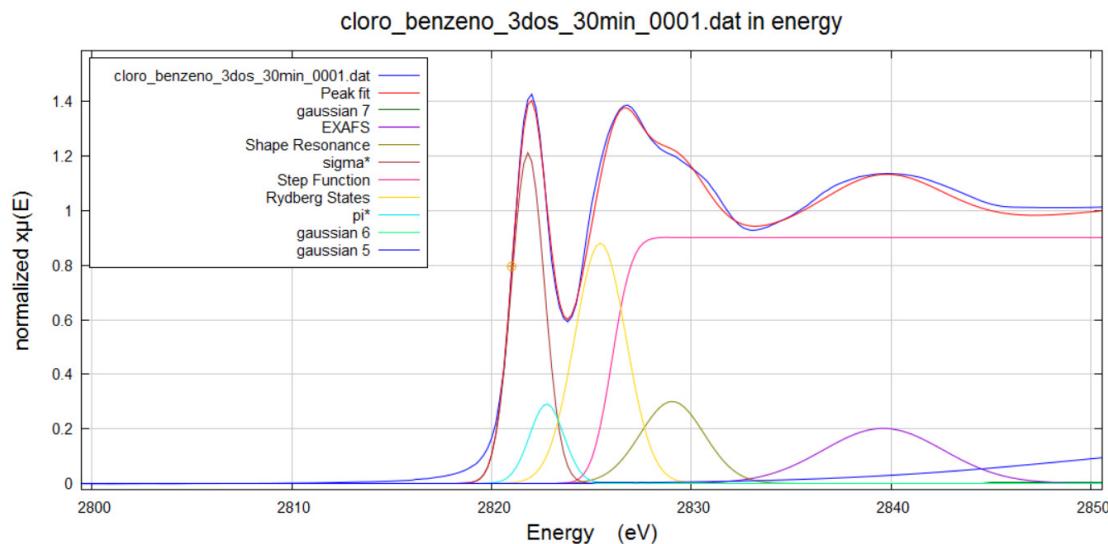


FIGURA A.5: Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2822 eV durante 30min.

TABELA A.3: Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espetro do clorobenzeno condensado e irradiado fótons de 2822 eV durante 30min.

| Transições | energia (eV) | área (u.a.) | largura (u.a.) |
|-------------------------|--------------|-------------|----------------|
| Cl 1s → σ^* | 2821.6 | 2.488 | 0.819 |
| Cl 1s → π^* | 2821.8 | 0.722 | 0.855 |
| Trans. de Rydberg | 2825.3 | 2.846 | 1.165 |
| Res. de forma | 2829.0 | 1.199 | 1.594 |
| EXAFS | 2839.6 | 1.513 | 2.879 |
| Gaussianas 5 | 2862.8 | 4.546 | 13.8 |
| Gaussianas 6 | 2893.8 | 3.500 | 21.5 |
| Gaussianas 7 | 2955.7 | 10.5 | 38.5 |
| Potencial de Ionização. | 2826.0 | 0.451 | 1.1 |

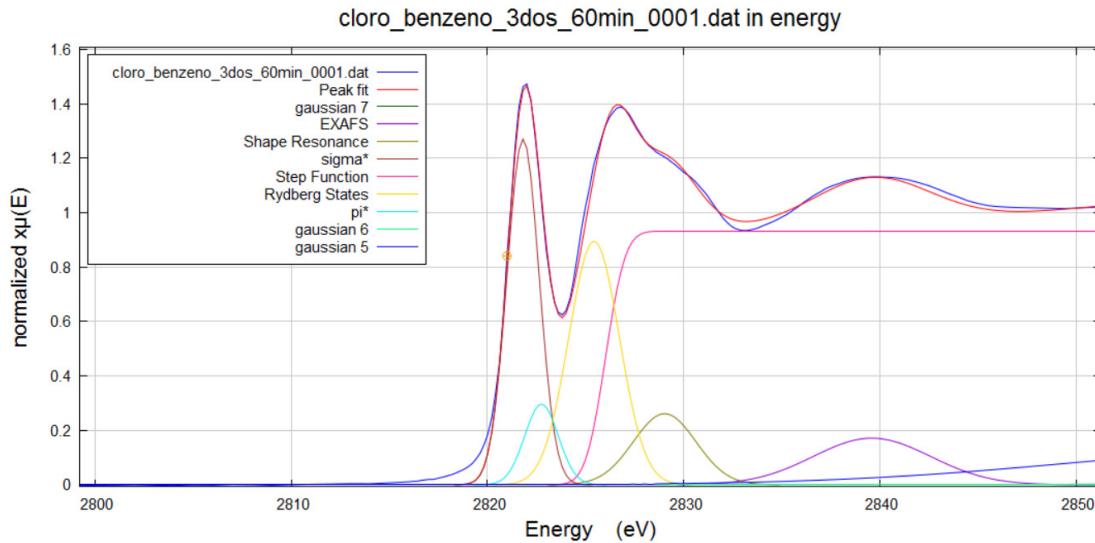


FIGURA A.6: Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2822 eV durante 60min.

TABELA A.4: Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado e irradiado fótons de 2822 eV durante 60min.

| Transições | energia (eV) | área (u.a.) | largura (u.a.) |
|-------------------------|--------------|-------------|----------------|
| Cl 1s → σ^* | 2821.6 | 2.608 | 0.819 |
| Cl 1s → π^* | 2821.8 | 0.708 | 0.855 |
| Trans. de Rydberg | 2825.3 | 2.893 | 1.165 |
| Res. de forma | 2829.0 | 1.044 | 1.594 |
| EXAFS | 2839.6 | 1.286 | 2.879 |
| Gaussiana 5 | 2862.8 | 4.133 | 13.8 |
| Gaussiana 6 | 2893.8 | 2.112 | 21.5 |
| Gaussiana 7 | 2955.7 | 7.888 | 38.5 |
| Potencial de Ionização. | 2826.0 | 0.466 | 1.1 |

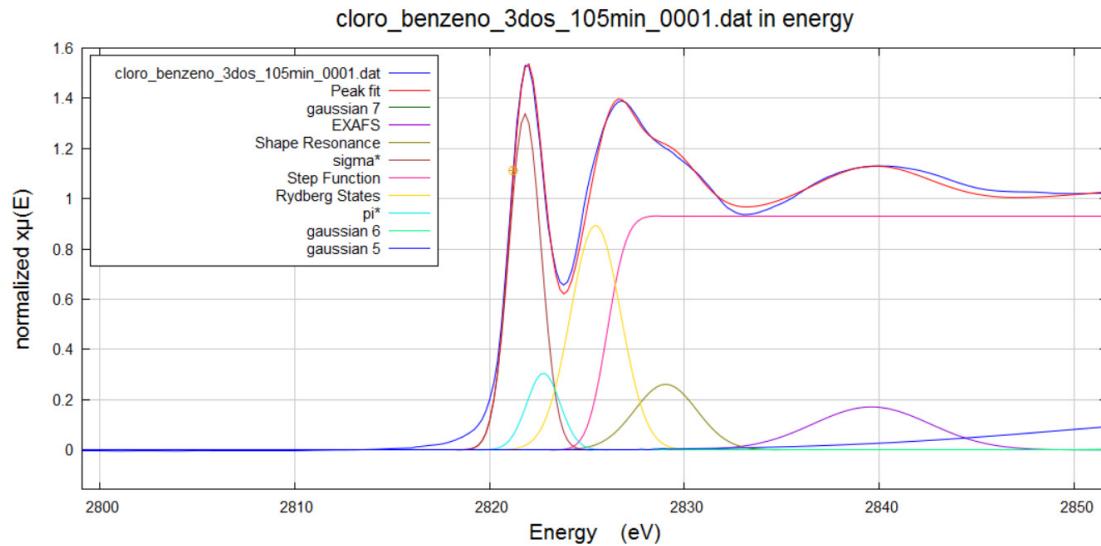


FIGURA A.7: Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2822 eV durante 105min.

TABELA A.5: Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espetro do clorobenzeno condensado e irradiado fótons de 2822 eV durante 105min.

| Transições | energia (eV) | área (u.a.) | largura (u.a.) |
|-------------------------|--------------|-------------|----------------|
| Cl 1s → σ^* | 2821.6 | 2.746 | 0.819 |
| Cl 1s → π^* | 2821.8 | 0.684 | 0.855 |
| Trans. de Rydberg | 2825.3 | 2.890 | 1.165 |
| Res. de forma | 2829.0 | 1.044 | 1.594 |
| EXAFS | 2839.6 | 1.286 | 2.879 |
| Gaussianas 5 | 2862.8 | 4.133 | 13.8 |
| Gaussianas 6 | 2893.8 | 2.112 | 21.5 |
| Gaussianas 7 | 2955.7 | 7.888 | 38.5 |
| Potencial de Ionização. | 2826.0 | 0.466 | 1.1 |

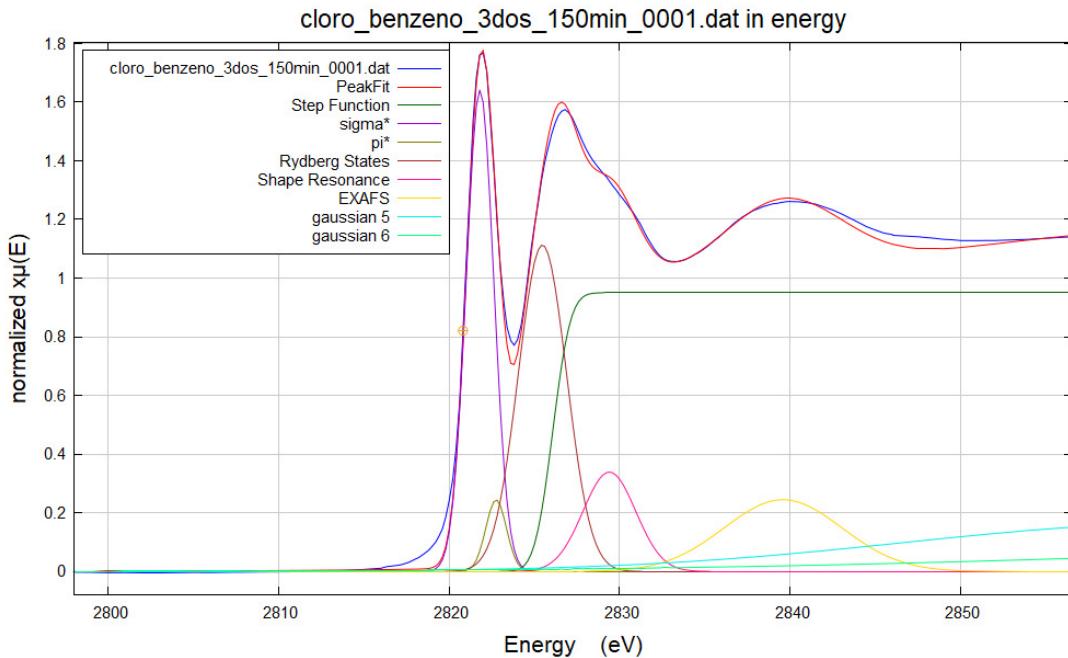


FIGURA A.8: Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2822 eV durante 150min.

TABELA A.6: Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado e irradiado fótons de 2822 eV durante 150min.

| Transições | energia (eV) | área (u.a.) | largura (u.a.) |
|-------------------------|--------------|-------------|----------------|
| Cl 1s → σ^* | 2821.6 | 2.830 | 0.819 |
| Cl 1s → π^* | 2821.8 | 0.607 | 0.855 |
| Trans. de Rydberg | 2825.3 | 3.033 | 1.165 |
| Res. de forma | 2829.0 | 0.955 | 1.594 |
| EXAFS | 2839.6 | 1.495 | 2.879 |
| Gaussiana 5 | 2862.8 | 4.012 | 13.8 |
| Gaussiana 6 | 2893.8 | 3.613 | 21.5 |
| Gaussiana 7 | 2955.7 | 10.4 | 38.5 |
| Potencial de Ionização. | 2826.0 | 0.451 | 1.1 |

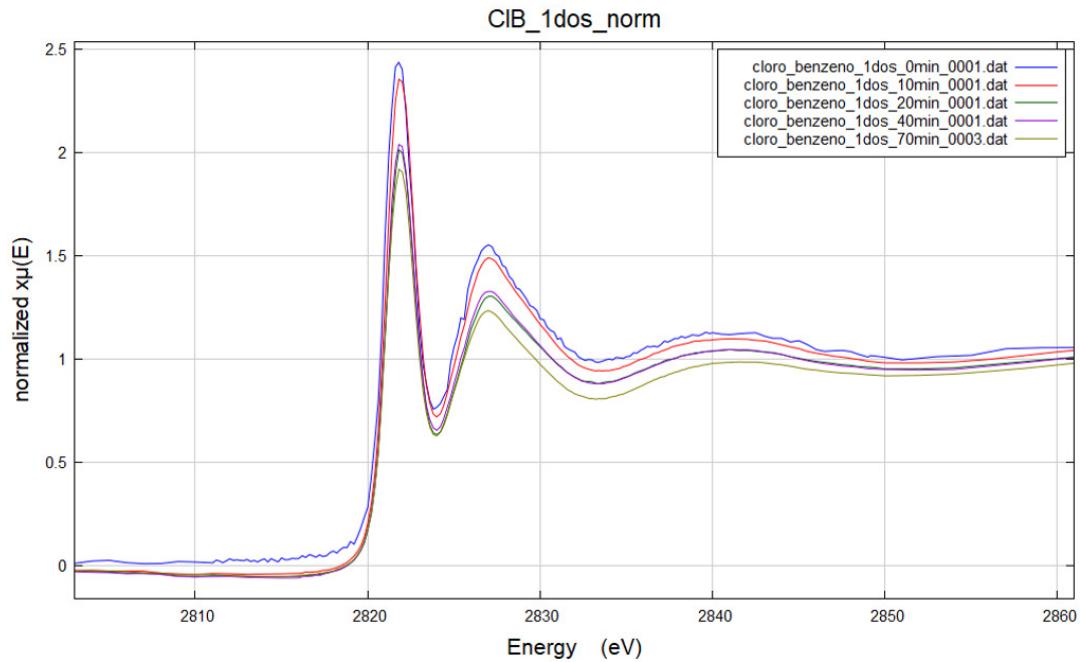


FIGURA A.9: Espectros do clorobenzeno condensado exposto durante 70min à fótons de 2850 eV. Os espectros foram registrados em 0 min (sem degradação), 10, 20, 40 e 70min de irradiação.

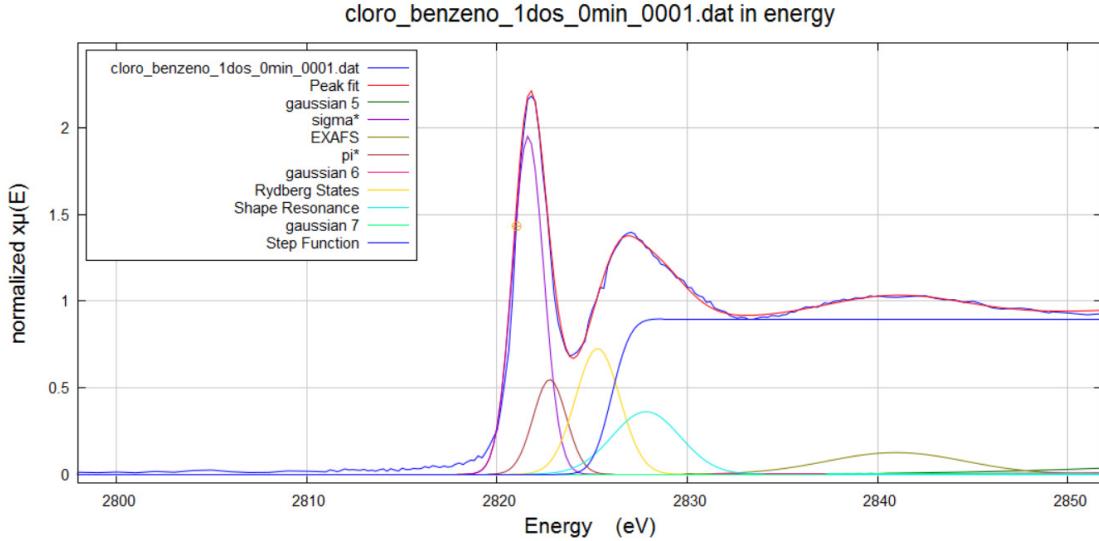


FIGURA A.10: Espectro desconvoluído do clorobenzeno antes da irradiação com fótons de 2850 eV.

TABELA A.7: Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado antes da irradiação (0 min) com fótons de 2850 eV.

| Transições | energia (eV) | área (u.a.) | largura (u.a.) |
|-------------------------|--------------|-------------|----------------|
| Cl 1s → σ^* | 2821.6 | 4.019 | 0.821 |
| Cl 1s → π^* | 2821.8 | 1.194 | 0.870 |
| Trans. de Rydberg | 2825.3 | 2.126 | 1.167 |
| Res. de forma | 2827.8 | 1.620 | 1.788 |
| EXAFS | 2840.9 | 1.137 | 3.616 |
| Gaussiana 5 | 2867.02 | 2.400 | 11.7 |
| Gaussiana 6 | 2896.6 | 3.744 | 22.49 |
| Gaussiana 7 | 2955.7 | 10.58 | 38.5 |
| Potencial de Ionização. | 2826.0 | 0.449 | 1.1 |

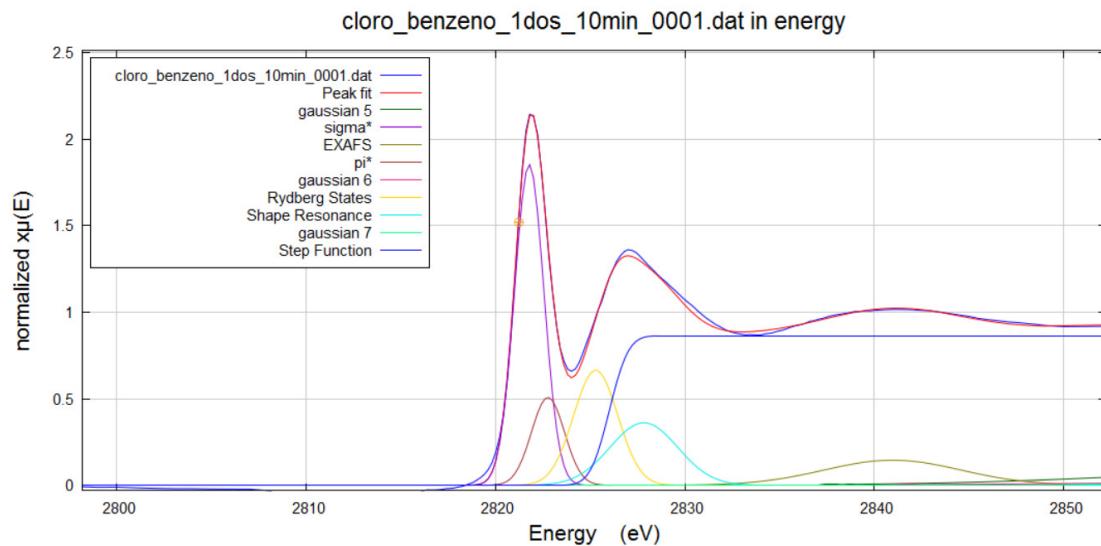


FIGURA A.11: Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2850 eV durante 10min.

TABELA A.8: Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espetro do clorobenzeno condensado e irradiado fótons de 2850 eV durante 10min.

| Transições | energia (eV) | área (u.a.) | largura (u.a.) |
|-------------------------|--------------|-------------|----------------|
| Cl 1s → σ^* | 2821.6 | 3.601 | 0.821 |
| Cl 1s → π^* | 2821.8 | 1.108 | 0.870 |
| Trans. de Rydberg | 2825.3 | 1.947 | 1.167 |
| Res. de forma | 2827.8 | 1.752 | 1.788 |
| EXAFS | 2840.9 | 1.317 | 3.616 |
| Gaussiana 5 | 2867.02 | 3.016 | 11.7 |
| Gaussiana 6 | 2896.6 | 4.762 | 22.49 |
| Gaussiana 7 | 2955.7 | 14.16 | 38.5 |
| Potencial de Ionização. | 2826.0 | 0.432 | 1.1 |

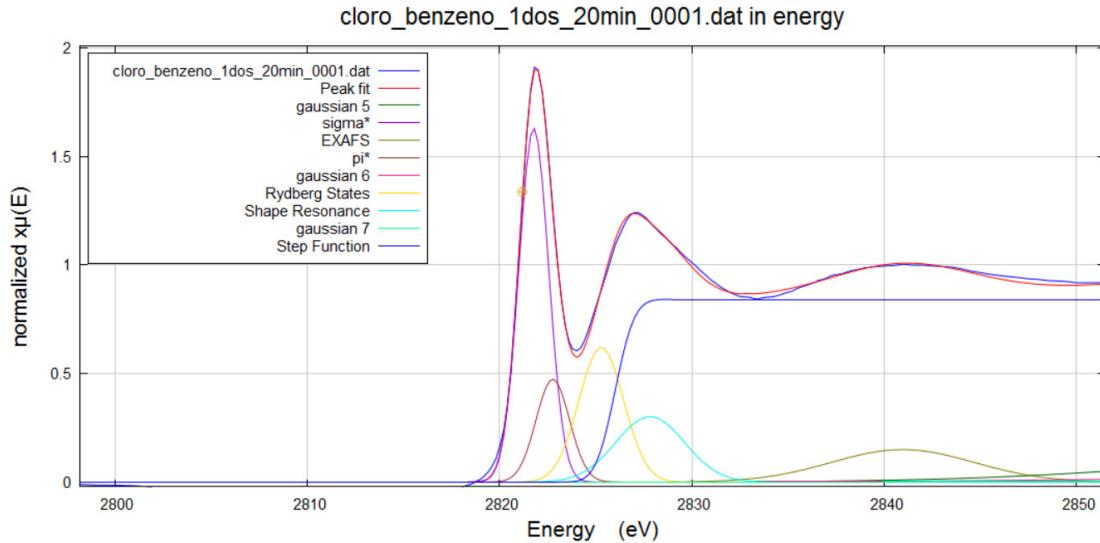


FIGURA A.12: Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2822 eV durante 20min.

TABELA A.9: Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado e irradiado fótons de 2850 eV durante 20min.

| Transições | energia (eV) | área (u.a.) | largura (u.a.) |
|-------------------------|--------------|-------------|----------------|
| Cl 1s → σ^* | 2821.6 | 3.166 | 0.821 |
| Cl 1s → π^* | 2821.8 | 1.033 | 0.870 |
| Trans. de Rydberg | 2825.3 | 1.813 | 1.167 |
| Res. de forma | 2827.8 | 1.351 | 1.788 |
| EXAFS | 2840.9 | 1.391 | 3.616 |
| Gaussiana 5 | 2867.02 | 3.510 | 11.7 |
| Gaussiana 6 | 2896.6 | 5.350 | 22.49 |
| Gaussiana 7 | 2955.7 | 16.4 | 38.5 |
| Potencial de Ionização. | 2826.0 | 0.421 | 1.1 |

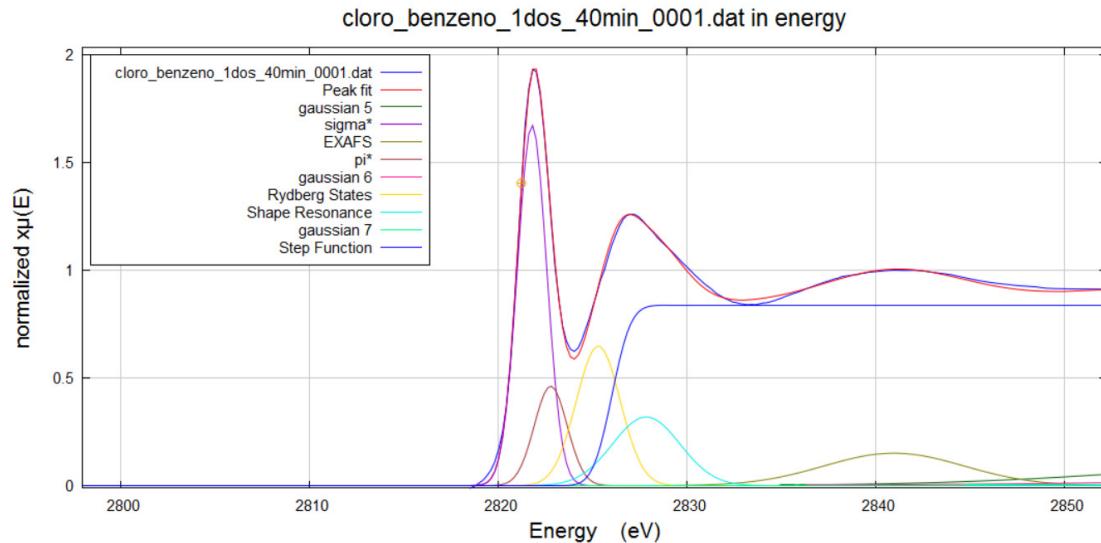


FIGURA A.13: Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2850 eV durante 40min.

TABELA A.10: Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espetro do clorobenzeno condensado e irradiado fótons de 2850 eV durante 40min.

| Transições | energia (eV) | área (u.a.) | largura (u.a.) |
|-------------------------|--------------|-------------|----------------|
| Cl 1s → σ^* | 2821.6 | 3.253 | 0.821 |
| Cl 1s → π^* | 2821.8 | 1.008 | 0.870 |
| Trans. de Rydberg | 2825.3 | 1.897 | 1.167 |
| Res. de forma | 2827.8 | 1.431 | 1.788 |
| EXAFS | 2840.9 | 1.406 | 3.616 |
| Gaussianas 5 | 2867.02 | 3.448 | 11.7 |
| Gaussianas 6 | 2896.6 | 5.588 | 22.49 |
| Gaussianas 7 | 2955.7 | 16.7 | 38.5 |
| Potencial de Ionização. | 2826.0 | 0.419 | 1.1 |

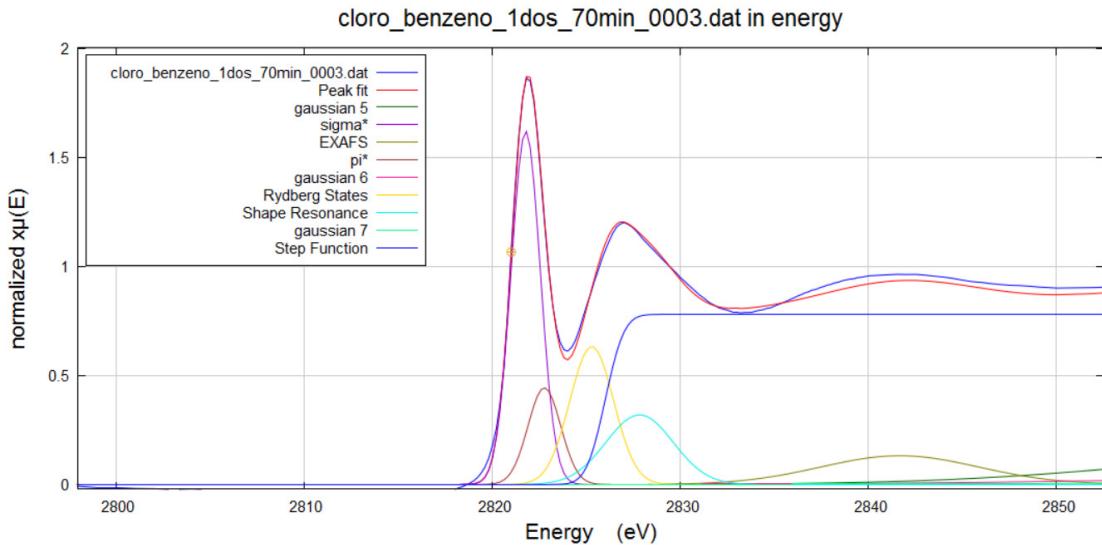


FIGURA A.14: Espectro desconvoluído do clorobenzeno irradiado com fótons de 2850 eV durante 70min.

TABELA A.11: Parâmetros das gaussianas obtidas pela desconvolução do espectro do clorobenzeno condensado e irradiado fótons de 2850 eV durante 70min.

| Transições | energia (eV) | área (u.a.) | largura (u.a.) |
|-------------------------|--------------|-------------|----------------|
| Cl 1s → σ^* | 2821.6 | 3.148 | 0.821 |
| Cl 1s → π^* | 2821.8 | 0.967 | 0.870 |
| Trans. de Rydberg | 2825.3 | 1.850 | 1.167 |
| Res. de forma | 2827.8 | 1.390 | 1.788 |
| EXAFS | 2840.9 | 1.787 | 3.616 |
| Gaussiana 5 | 2867.02 | 4.395 | 11.7 |
| Gaussiana 6 | 2896.6 | 6.905 | 22.49 |
| Gaussiana 7 | 2955.7 | 21.6 | 38.5 |
| Potencial de Ionização. | 2826.0 | 0.390 | 1.1 |

Apêndice B

Publicações e painéis

Neste apêndice incluímos os trabalhos publicados e apresentados em congressos durante o período do mestrado.

Soft X-ray Chlorine Photolysis on Chlorobenzene Ice: An Experimental and Theoretical Study

Bruno Nunes Cabral Tenorio,[†] Franciele Kruczkievicz,[‡] Fabio de Almeida Ribeiro,[§]
Diana Paula Pinho Andrade,[‡] Hugo Milward Riani de Luna,^{||} Heloisa Maria Boechat-Roberty,[‡]
Marco Antonio Chaer Nascimento,[†] Alexandre Braga Rocha,[†] and Wania Wolff^{‡,||}

[†]Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brasil

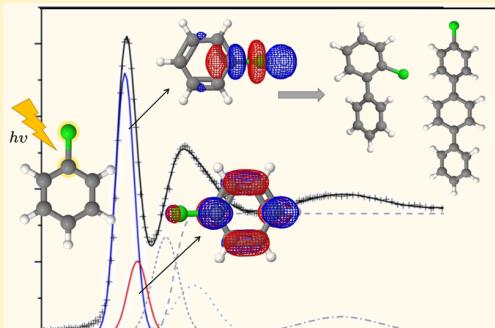
[‡]Observatório do Valongo, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ladeira Pedro Antonio, 43, Rio de Janeiro, RJ 20090-080, Brasil

[§]Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Rua Cel. Delio Menezes Porto, 1045 Nilópolis, RJ 26530-060, Brasil

^{||}Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brasil

Supporting Information

ABSTRACT: An experimental and theoretical study of the photo-induced homolysis of the carbon-chlorine bond in an ice matrix of chlorobenzene is presented. A condensed chlorobenzene film has been grown in situ and near edge X-ray fine structure (NEXAFS) spectra were collected after exposing the condensed film to a monochromatic photon beam centered at the 2822 eV resonant excitation of chlorine and at 2850 eV. The photoabsorption to the Cl 1s → σ* and Cl 1s → π* states has been measured and the hypothesis of free radical coupling reactions was investigated via time-dependent density functional theory (TD-DFT) and complete active space self-consistent field (CASSCF) calculations. Also, potential energy pathways to the C–Cl cleavage have been obtained at the CASSCF level to the Cl 1s → σ*, 1s → π*, and 1s → ∞ states. A strong dissociative character was only found for the Cl 1s → σ* resonance.



INTRODUCTION

The benzene molecule (C_6H_6), precursor of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and derivatives in which a hydrogen atom is replaced by a functional group, nitrile ($-CN$) and benzonitrile (C_6H_5CN), and by a chlorine atom ($-Cl$) and chlorobenzene (C_6H_5Cl), have been detected respectively in the preplanetary nebula CRL 618,¹ in the molecular cloud TMC-1,² in meteorites samples and in Mars craters.^{3,4} The search for chlorinated compounds has been highly emphasized. Recently, chloromethane (CH_3Cl) was detected in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko and in the gases surrounding the low-mass protostar IRAS 16293–2422.⁵ These molecules are formed and destroyed in different astronomical environments through chemical reactions in the gas phase and on the frozen surface of interstellar dust under action of incidence of photons (UV and X-rays) and charged particles (electrons and ions).

The photoinduced homolysis of the carbon–halogen bond in chlorinated hydrocarbons is a subject of intense research.^{6–10} Recently, special attention has been paid to haloarenes ices.^{11–15} The C–Cl bond photolysis of these compounds has been studied with vacuum ultraviolet (VUV) as well as X-ray radiation and aryl free radical coupling

reactions have been observed. Exciting a core electron to an unoccupied orbital can lead to the homolysis of the carbon–chlorine bond if the excited state has a strong dissociative potential.^{16,17} On aryl halides, the transition probability to the first σ* state is high, and recent studies have shown that the C–Cl bond photolysis occurs after excitation to this state while the other bond distances of the molecule remain almost the same.¹⁸

Herein, we present an experimental and theoretical study of the photoinduced homolysis of the carbon–chlorine bond in chlorobenzene ice by exposing the condensed film to a monochromatic photon beam centered at the 2822 eV resonant excitation of chlorine and above the ionization threshold of the chlorine K-edge. The photoabsorption leading to the electronic excitations Cl 1s → σ* and 1s → π* has been measured and the hypothesis of free radical coupling reactions was investigated via time-dependent density functional theory and complete active space self-consistent field calculations.¹¹ The main free radical photoproducts,¹¹ namely chlorobiphenyl

Received: November 29, 2018

Revised: January 11, 2019

Published: January 23, 2019

and chloroterphenyl, were investigated by TDDFT calculations while chlorobenzene has been investigated by TDDFT and CASSCF calculations. The Cl K-shell photoionization cross section has been obtained by an analytic continuation procedure¹⁹ whose methodology is capable of representing discrete as well as continuum processes with square-integrable (L^2) basis sets, and the resulting spectrum was used to scale the experimental data. Also, potential energy pathways to the C–Cl cleavage have been obtained at the CASSCF level for the Cl 1s → σ^* , 1s → π^* and 1s → ∞ states and the results indicate that a free radical coupling reaction is most probable to occur by photon irradiation at the Cl 1s → σ^* resonant excitation.

■ EXPERIMENTAL APPROACH

The X-ray irradiation experiments were performed using the soft X-ray spectroscopy (SXS) beamline at the Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS), Campinas, São Paulo. The beamline is equipped with double-crystal type monochromators (Si (111), InSb (111), YB66 (400), and beryl (10–10)). We selected the water cooled Si(111) crystal, which delivers photons in the 2 to 5 keV range with an energy resolution of 0.9 at 2800 eV, and a photon flux at the sample around 4×10^{11} ph/s/mm². A water-cooled nickel-coated toroidal mirror focuses the photon beam at the sample and suppresses harmonic contamination (>6 kV). The beam size was 0.6 mm × 1.2 mm (fwhm vertical × horizontal) at the sample position. All measurements were carried out under high vacuum conditions (10^{-8} mbar base pressure). The experimental setup can be seen in the Supporting Information (Figure S1). The monochromator energy was calibrated²⁰ using the Molybdenum L3-edge at 2518 eV. Liquid chlorobenzene was purchased from Sigma-Aldrich with purity greater than 99.8% and further degassed by several freeze–pump–thaw cycles before use. Condensed chlorobenzene films were grown in situ by admitting the sample vapor through a fine leak needle valve. The vapor flux that emanated from a collimated source (tube and mask) was positioned near the sample holder. The ice films were deposited onto an aluminum foil. The sample holder was mounted on the coldfinger of a closed-cycle helium cryostat kept at 92 K, monitored by a cryogenic temperature controller (LakeShore Model 335). These conditions allow for the formation of an amorphous compact film of chlorobenzene.²¹ The pressure of the gas during injection was monitored by a residual gas analyzer. The base pressure was raised to 6×10^{-7} mbar during the 13 min of sample exposure, resulting in an estimated film thickness of 340 Langmuir (1 Langmuir = 1×10^{-6} Torr s), if a sticking coefficient close to unity is assumed. Photoabsorption measurements were made with the NEXAFS technique by acquiring the data in the total electron yield (TEY) detection mode. The drain current was measured by a picoammeter (Keitley model 6514). To eliminate the effect of fluctuations in the intensity of the photon beam and of the monochromator absorption features, the TEYs were normalized by the incident beam intensity obtained by measuring simultaneously the electron current on a clean Au mesh with 88.6% transmittance. Ice films were exposed to different photons energies, at 2822 eV, the Cl 1s excitation to a sigma antibonding molecular orbital of chlorobenzene, and at 2850 eV, above the ionization threshold of the chlorine K-edge (2826.0 eV). For each photon energy a new film was grown. The previous exposed condensed film was sublimated and removed from the sample holder by warming it to 300 K via a

temperature controller. The degradation process was monitored during several time intervals of exposure resulting in 150 min of irradiation at 2822 eV and 70 min at 2850 eV. The probing NEXAFS spectra were recorded under low-intensity beam condition and the energy scan was divided into three energy regions to minimize additional radiation damage during the acquisition time. The scans ranges were 2770–3000 eV with steps of 1 eV/s in the pre-edge region (2770–2815 eV), 0.2 eV/s near the edge region (2816–2850 eV), and 2 eV/s in the postedge region from 2851 to 3000 eV. The NEXAFS spectra were collected before exposing the condensed film to the monochromatic photon beam and used as a normalization parameter. Background subtraction, data normalization, and curve fitting analysis of all of the NEXAFS spectra were performed using Athena software.²²

■ COMPUTATIONAL DETAILS

A series of high-level quantum mechanical calculations were performed at the CASSCF and TD-DFT levels. The (aug-)cc-pVTZ-DK and (aug-)cc-pVDZ-DK basis sets of Dunning and co-workers^{23–25} have been used, depending on the case at hand, and scalar relativistic effects were taken into account by the Douglas–Kroll–Hess Hamiltonian²⁶ up to third order in all the calculations. The CASSCF results were obtained with the Molpro program package²⁷ and the TDDFT results with the Gaussian 09 program package,²⁸ except for the restrict channel full pseudospectrum which was obtained with the Turbomole program package²⁹ making use of the resolution of the identity technique (RI).³⁰ The hybrid version of the Perdew–Burke–Ernzerhof GGA functional (PBE0)³¹ was used in all of the TDDFT calculations. The choice for the PBE0 functional follows from a previous study¹⁹ where good results were obtained with this functional for inner shell states of some molecules calculated at the TDDFT level. The Cl K-edge photoabsorption cross section was obtained with a procedure recently described in ref 19. The methodology consists of an analytic continuation procedure where discrete pseudospectral points, i.e., excitation energies and oscillator strengths of a restrict-channel full pseudospectrum are used to compute the complex polarizability at a number of (arbitrary) points in the complex plane. The points are then fitted by a continued fraction procedure, yielding a representation of the complex polarizability, and the imaginary part of the polarizability on the real axis then corresponds to the photoionization/photoabsorption cross-section. Further details of the procedure can be found in ref 19 and the references therein.

■ RESULTS AND DISCUSSION

Experimental Results: NEXAFS Spectrum and Irradiated Spectra. Figure 1 shows the Cl K-edge NEXAFS spectrum (TEY) of the condensed chlorobenzene before irradiation. The transition energies to the bound and continuum states and the ionization threshold are presented in Table 1. Details of the calculation procedure will be given in the following sections. The theoretical assignments shown in Table 1 were used to deconvolute the spectrum with a series of Gaussian functions and a step function (error) to describe the ionization threshold. The experimental spectrum has been normalized with the chlorobenzene Cl 1s → σ^* oscillator strength given in Table 1 assuming that the total area of the peak corresponding to that transition, centered at 2821.6 eV, is

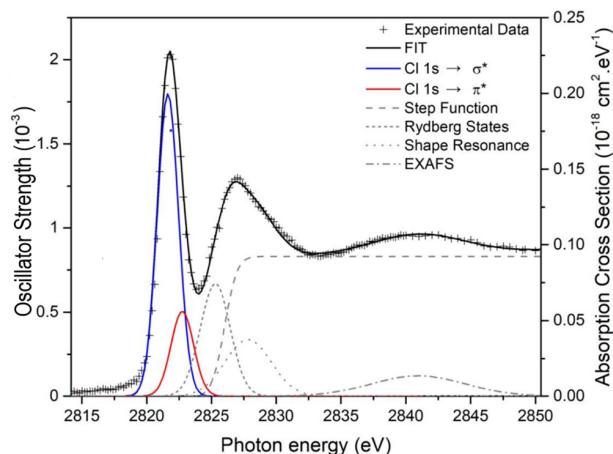


Figure 1. NEXAFS spectrum (TEY) measured at the energy of the Cl K-edge of condensed chlorobenzene normalized by the CASSCF Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ oscillator strength given in Table 1. Deconvolution of the experimental spectrum using step and Gaussian functions was obtained with the transition energies of Table 1.

Table 1. Calculated Transition Energies and Oscillator Strengths for the Inner-Shell Transitions of the Chlorobenzene and Chlorine Atom Using the IS-CASSCF(8,8)/cc-pVTZ-DK Approximation

| state | energy (eV) | oscillator strength | reference energy (eV) |
|---|-----------------|----------------------|-----------------------|
| Chlorobenzene IS-CASSCF(8,8) cc-pVTZ-DK | | | |
| 1s $\rightarrow \sigma^*$ | 2816.8 (2821.6) | 3.7×10^{-3} | 2821.6 ^a |
| 1s $\rightarrow \pi^*$ | 2818.0 (2822.8) | 1.1×10^{-3} | |
| 1s $\rightarrow 4p$ | 2820.5 (2825.3) | 9.6×10^{-4} | 2825.3 ^a |
| Chlorine Atom IS-CASSCF(7,8) cc-pVTZ-DK | | | |
| 1s $\rightarrow 3p$ | 2817.5 (2822.3) | 0.6×10^{-2} | 2822.0 ^b |
| 1s $\rightarrow 3d$ | 2835.7 (2840.5) | 1.7×10^{-2} | |

^aExperimental energies. ^bCalculations based on data from ref 37. In parentheses are the calculated energies with a shift of +4.8 eV.

proportional to its CASSCF oscillator strength ($f = 3.7 \times 10^{-3}$).

For chlorobenzene, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) is predicted to have a σ^* character, followed by a π^* molecular orbital. Thus, the first peak in Figure 1, in blue, corresponds to the Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ transition and the red peak to the Cl 1s $\rightarrow \pi^*$ one. These two transitions were mapped by obtaining the area of the respective peak as a function of the exposure time. The variation of the area of the σ^* and π^* peaks with exposure time, at selected time intervals, is presented in Figure 2 top panels for 2822 eV radiation energy and bottom panels for 2850 eV radiation energy.

The results presented in Figure 2 show a substantial difference when the photon energy is set to the Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ transition or far above the ionization threshold at 2850 eV. The area of the Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ peak increases with time upon irradiation with 2822 eV photons but decreases upon irradiation with 2850 eV photons. On the other hand, the area of the Cl 1s $\rightarrow \pi^*$ peak decreases for both energies of radiation. The most expected result of the irradiated chlorobenzene ice with X-ray photons is the degradation of the material. Several $C_xH_yCl_z$ species are formed as the result of degradation and a decreasing of the absorption profile is expected, in both the σ^* and π^* transition regions of

chlorobenzene, since chlorobenzene has been degraded. This was true for 2850 eV photons, but the unexpected observation was the increase of the Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ absorption for 2822 eV photons. To propose an explanation for these features a series of high level quantum mechanical calculations has been performed and the results and discussion are presented in the following sections.

Theoretical Study: Chlorine Dissociation in Chlorobenzene Ice. Recently Klán and co-workers^{11,12} have reported an anomalous photochemistry behavior of chlorobenzene in the solid matrix of ice. Upon VUV radiation, biphenyl and terphenyl, as well as their chlorinated isomers, were formed. The identification of the photoproducts was carried out by the authors using GC/MS analysis. The authors attributed the formation of these chlorinated species to free-radical reactions which follow the formation of the Cl species.

To support the formation of the chlorinated species via a free-radical mechanism and their implication in the experimental observations of Figure 2, we performed geometry optimization at the DFT level for a series of chloro-biphenyl and chloro-terphenyl isomers, namely, *o*-chlorobiphenyl, *m*-chlorobiphenyl, *p*-chlorobiphenyl, 2,4-dichlorobiphenyl, *o*-chloroterphenyl (1-chloro-2-(2-phenylphenyl)benzene), *p*-terphenyl, 4-chloro (1-chloro-4-(4-phenylphenyl)benzene), 1-chloro-3,5-diphenylbenzene, and 1-chloro-3-(2-phenylphenyl)-benzene (see the Supporting Information, Figure S3).

The optimizations were performed with the aug-cc-pVDZ-DK basis set, and the optimized geometries were used to calculate TDDFT restricted-channel vertical excitations (core-valence separation) for the chlorine K-edge with the aug-cc-pVTZ-DK basis set. Only the chlorobenzene and *o*-dichlorobenzene TDDFT calculations were performed at the respective experimental equilibrium geometries. The theoretical peaks have been broadened with Gaussian functions with a full-width-at-half-maximum of 0.15 eV, and the resulting spectra are shown in Figures 3 and 4. Theoretical peaks assignments have been done by observing the natural orbitals³² involved in the transitions.

In Figure 3 we compare the TD-DFT spectra of chlorobenzene, *o*-dichlorobenzene, and 2,4-dichlorobiphenyl, possibly formed after X-ray irradiation of the chlorobenzene ice. The energy difference between the experimental values of these transitions and the calculated ones are about 45 eV; thus, a shift in the energy scale of +45.0 eV has been applied to the energy axis of the Figures 3 and 4. The reason for such difference is mainly due to the absence of a proper treatment of the relaxation effect resulting from the core-hole left after inner-shell excitation, which TDDFT is unable to describe. The same trend was observed in Figure S2 where a similar shift was applied.

The calculated energy for the Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ transition of the chlorobenzene is centered at 2821.6 eV, and the corresponding values for the 2,4-dichlorobiphenyl and for the dichlorobenzene are 0.1 and 0.4 eV red-shifted, respectively. On the other hand, the Cl 1s $\rightarrow \pi^*$ absorption peak of the chlorobenzene is centered at 2823.3 eV, and the corresponding values for the 2,4-dichlorobiphenyl and for the *o*-dichlorobenzene are 0.1 and 0.2 blueshifted. Relative to the chlorobenzene spectrum it can be observed that the intensity of the Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ and Cl 1s $\rightarrow \pi^*$ transitions is substantially large (about 100%) in the dichlorinated species. This is probably related to the fact that these last species have twice as much chlorine atoms, the corresponding intensities increasing proportionally. These

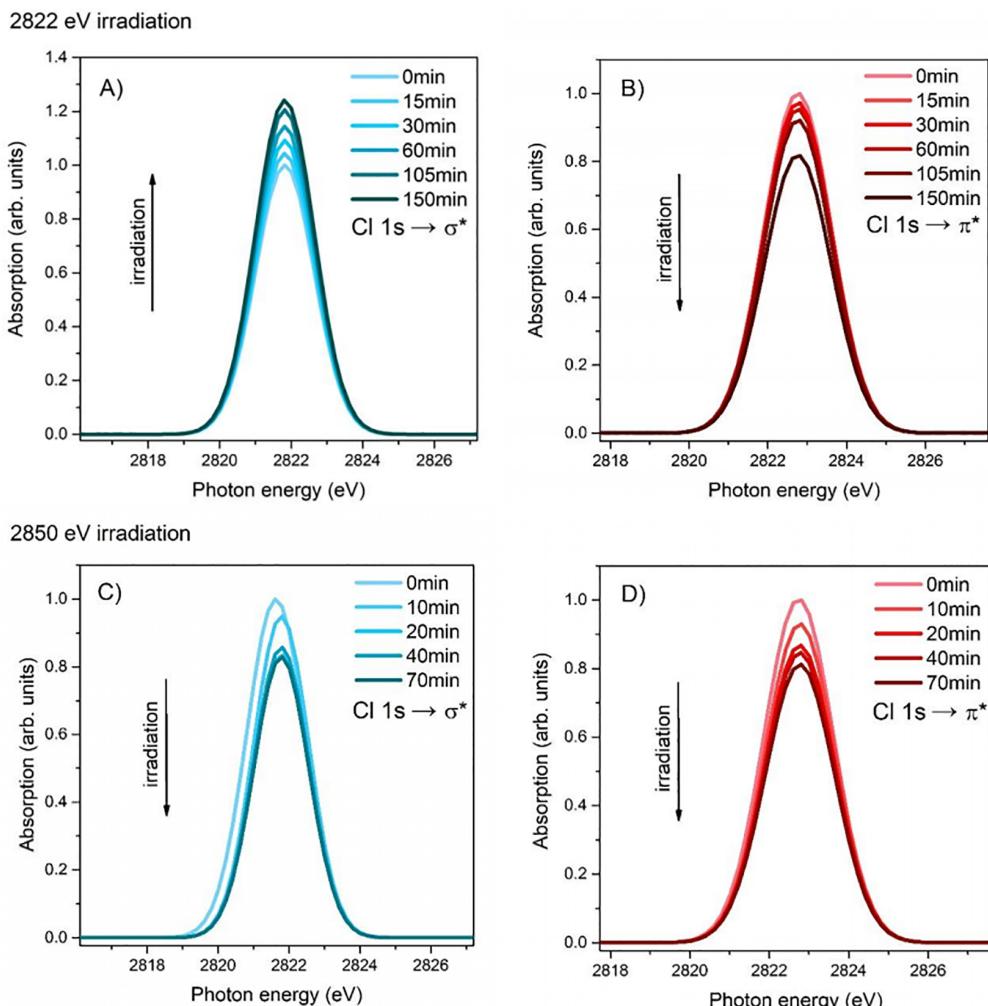


Figure 2. Mapping of the chlorobenzene ice $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ and $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \pi^*$ peak areas after irradiation with photon energy set to the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ transition at 2822 eV (top panel) and above the ionization threshold 2850 eV (bottom panel). The total time of irradiation was of 150 min at 2822 eV and of 70 min at 2850 eV.

observations are a strong indication that dichlorinated species are hardly formed after X-ray irradiation of chlorobenzene ice since experimentally the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \pi^*$ photoabsorption band continually decreases with time for both the 2822 and 2850 eV irradiation energies (see Figure 2).

In Figure 4a, we present the TDDFT spectra around the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ photoabsorption region calculated with the optimized geometries of the *o*-chlorobiphenyl, *m*-chlorobiphenyl, *p*-chlorobiphenyl, and chlorobenzene molecules, and in Figure 4b the results for the chloroterphenyl molecules, namely, *o*-chloroterphenyl, *p*-terphenyl, 4-chloro, 1-chloro-3,5-diphenylbenzene, 1-chloro-3-(2-phenylphenyl)benzene, and the chlorobenzene molecule. From Figure 4a,b it is clear that the intensity of the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ photoabsorption is practically the same for all of the molecules. This is an indication that the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ photoabsorption strongly depends just on the number of chlorine atoms and not on the molecule framework. The $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ bands of the chloroterphenyl and chlorobiphenyl molecules are respectively less than 0.1 and 0.05 eV red-shifted relative to the one of the chlorobenzene molecule.

Figure 4 also shows the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \pi^*$ photoabsorption region of the spectrum calculated with the same optimized geometries

of the chlorobiphenyl (Figure 4c) and chloroterphenyl (Figure 4d) molecules, respectively. The $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \pi^*$ band of chlorobenzene is centered at 2823.3 eV with an oscillator strength of 4.0×10^{-4} while, at this same energy, the *p*-chlorobiphenyl and *m*-chlorobiphenyl $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \pi^*$ bands present half of the intensity of the chlorobenzene counterpart. The $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \pi^*$ transitions in *o*-chlorobiphenyl cover a spectral region from 2822.5 to 2835 eV. Two bands are observed in that region, one centered at 2822.7 eV and the other at 2823.2 eV with oscillator strengths of 2.0×10^{-4} and 3.0×10^{-4} , respectively. Klán and co-workers¹¹ measured the concentration of the products of the VUV photolysis of chlorobenzene ice via GC/MS and found that among the chlorobiphenyl isomers the ortho one is produced in much smaller amounts (at least 90% smaller) than the meta and para isomers. Thus, it is reasonable to assume that the ortho isomer will be less relevant to our discussion.

Similar features are found for the chloroterphenyl calculations shown in Figure 4d. The intensities of $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \pi^*$ transitions of the *p*-terphenyl, 4-chloro and 1-chloro-3,5-diphenylbenzene molecules are substantially smaller while those of the 1-chloro-3-(2-phenylphenyl)benzene and the *o*-

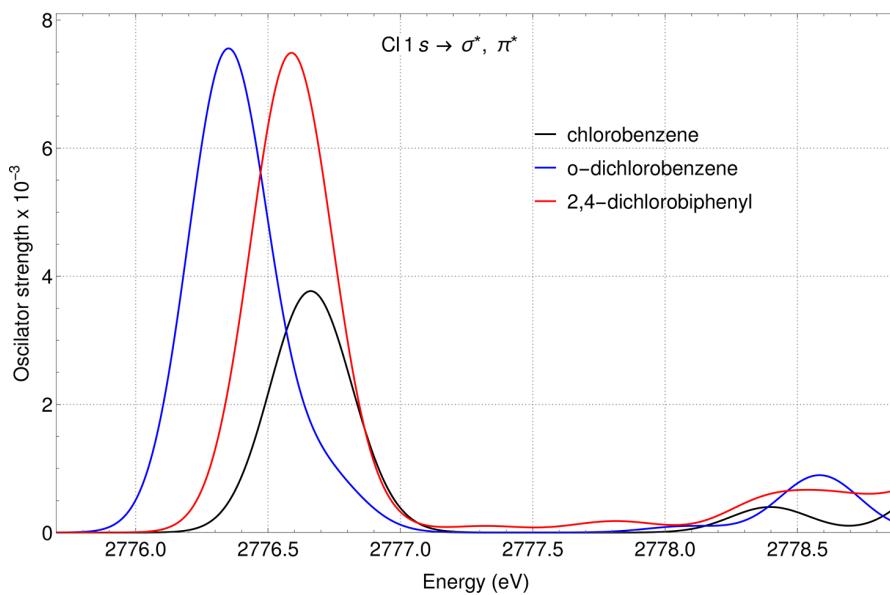


Figure 3. K-shell electronic spectra of chlorobenzene, *o*-dichlorobenzene, and 2,4-dichlorobiphenyl molecules obtained at the TDDFT level with PBE0 functional and aug-cc-pVTZ-DK basis set. A shift on the energy axis of 45.0 eV has been applied to better compare with experimental data.

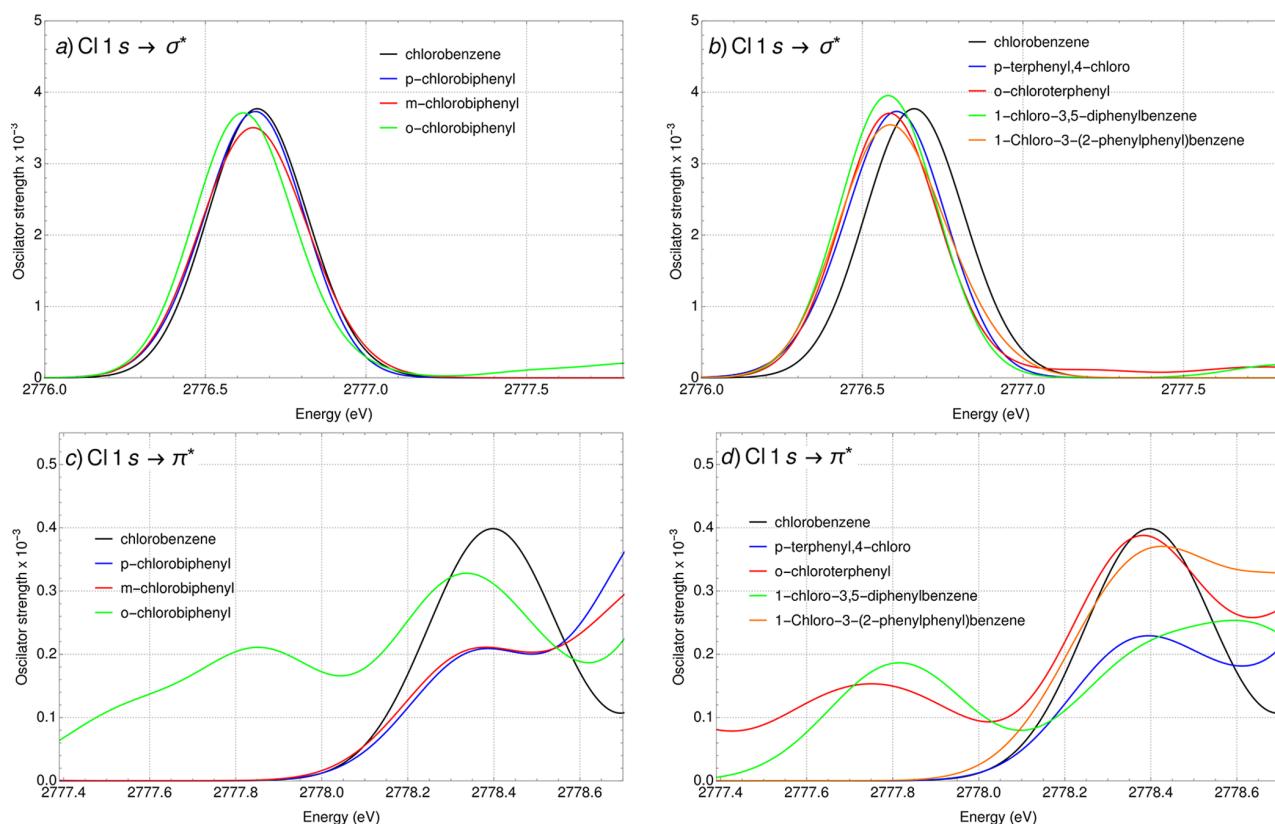


Figure 4. K-shell electronic spectra in the region of the Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ (a and b) and π^* (c and d) transition states of chlorobenzene, chloro-biphenyl, and chloro-terphenyl molecules obtained at the TDDFT level with PBE0 functional and aug-cc-pVTZ-DK basis set. A shift on the energy axis of 45.0 eV has been applied to better compare with experimental data.

chloroterphenyl molecules are practically the same when compared to the Cl 1s $\rightarrow \pi^*$ of chlorobenzene. The Cl 1s $\rightarrow \pi^*$ transition of *o*-chloroterphenyl and 1-chloro-3,5-diphenylbenzene occurs in the spectral region from 2822.5 to 2835 eV,

with the two bands separated by less than 1 eV. Also, as for the *o*-, *m*-, and *p*-chlorobiphenyl photoproducts concentrations measured by Klán and co-workers,¹¹ the total product concentration of 13 different isomers of chloroterphenyl is

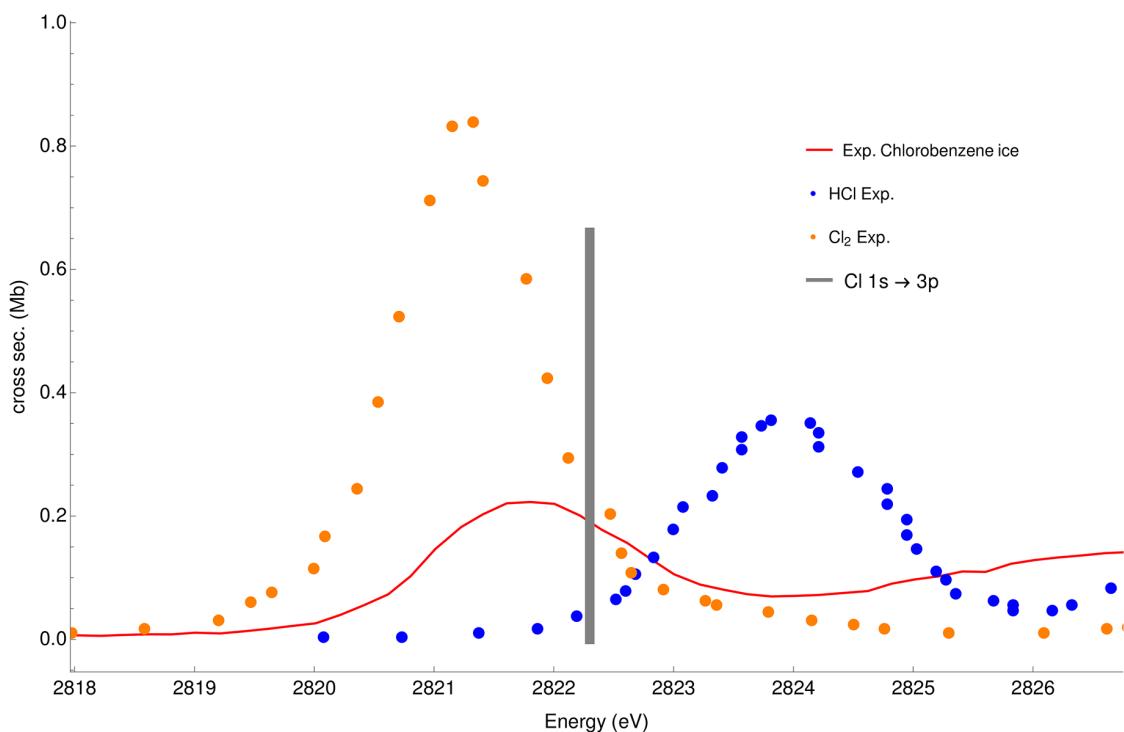


Figure 5. Red curve is the normalized chlorobenzene ice photoabsorption cross section of Figure 1. Experimental values for HCl and Cl_2 , represented by the blue and orange dots, have been taken from ref 38. The atomic $\text{Cl} 1s \rightarrow 3p$ cross section, represented by the gray bar, was obtained through the expression $\sigma = 109.7618 f (\text{Mb})$, where f is given in Table 1.

smaller than those of the chlorobiphenyl isomers. Thus, one could expect a higher contribution from the chlorobiphenyl photoabsorption products.

It should be kept in mind that although Klán and co-workers¹¹ have irradiated chlorobenzene ice with VUV and not with X-ray photons, as we did, the yield of the different chloroaryl photoproducts via free radical side reactions is more related to the stability of the product molecules than to the energy of the incident photon itself.

The results of Figure 4c,d agree well with the experimental observations obtained for the $\text{Cl} 1s \rightarrow \pi^*$ peak (see Figure 2, panels B and D) where the photoabsorption is continuously decreasing with the X-ray irradiation of the chlorobenzene ice. On the other hand, the results of Figure 4a,b do not explain the increase of the $\text{Cl} 1s \rightarrow \sigma^*$ photoabsorption peak (Figure 2, panel A) experimentally observed. This particular behavior of the $\text{Cl} 1s \rightarrow \sigma^*$ photoabsorption can be understood if we consider the formation of the chlorinated species via a free-radical mechanism which would be triggered once a quite large number of chlorine atoms are formed after the C–Cl bond dissociation of chlorobenzene.

To support the above hypothesis on the C–Cl dissociation mechanism, a series of high-level ab initio quantum mechanical calculations were performed at the CASSCF level of theory. The inner-shell transition energies and oscillator strengths of the chlorobenzene molecule as well as of the chlorine atom were calculated using the inner shell complete active space self-consistent field (IS-CASSCF) protocol^{33–36} where the inner-shell $\text{Cl} 1s$ orbital is relaxed after vertical excitation to the $\text{Cl} 1s \rightarrow \sigma^*$ and π^* states (in a state average calculation), maintaining all other orbitals frozen in a first step. Next, all other orbitals are relaxed while the previously optimized inner

shell one is kept frozen. This is done iteratively until the inner-shell transition energies to the $\text{Cl} 1s \rightarrow \sigma^*$ and π^* states converge. The IS-CASSCF procedure which basically consist of freezing selected orbitals in different steps is necessary to avoid the variational collapse to a low-lying electronic state.

In Table 1 we present the calculated transition energies and oscillator strengths of inner-shell transitions obtained with the cc-pVTZ-DK basis set. The active space for calculating the inner shell transitions and the excited inner shell states dissociation curves using the IS-CASSCF procedure must be flexible enough to allow for the relaxation of the core orbitals and to describe the C–Cl bond breaking. Thus, the chlorobenzene multiconfigurational active space was formed by eight orbitals and eight electrons, as follows: the inner $\text{Cl} 1s$ orbital, three upper valence, and the four lower energy virtual orbitals. These calculations are referred as IS-CASSCF(8,8). The chlorine atom calculation, in turn, was performed at the IS-CASSCF(7,8) level. The IS-CASSCF method properly recovered the relaxation effect since the calculated energies now differ 4.8 eV from the experimental values instead of ~45 eV as for the TDDFT calculations. Also, the energy separation between the $\text{Cl} 1s \rightarrow \sigma^*$ and $\text{Cl} 1s \rightarrow \pi^*$ states of the chlorobenzene is 1.2 eV, more accurate than that obtained at the TD-DFT level (1.7 eV).

The chlorobenzene IS-CASSCF(8,8) energies and oscillator strengths, presented in Table 1, are 2816.8 eV and 3.7×10^{-3} for the $\text{Cl} 1s \rightarrow \sigma^*$ transition, 2818.0 eV and 1.1×10^{-3} for the $\text{Cl} 1s \rightarrow \pi^*$ transition, and 2820.5 eV and 9.6×10^{-4} for the $\text{Cl} 1s \rightarrow 4p$ Rydberg transition. In Table 1 we also show the calculated transition energies shifted by +4.8 eV, to better compare with the experimental data, within parentheses. The atomic chlorine IS-CASSCF(8,8) energies and oscillator

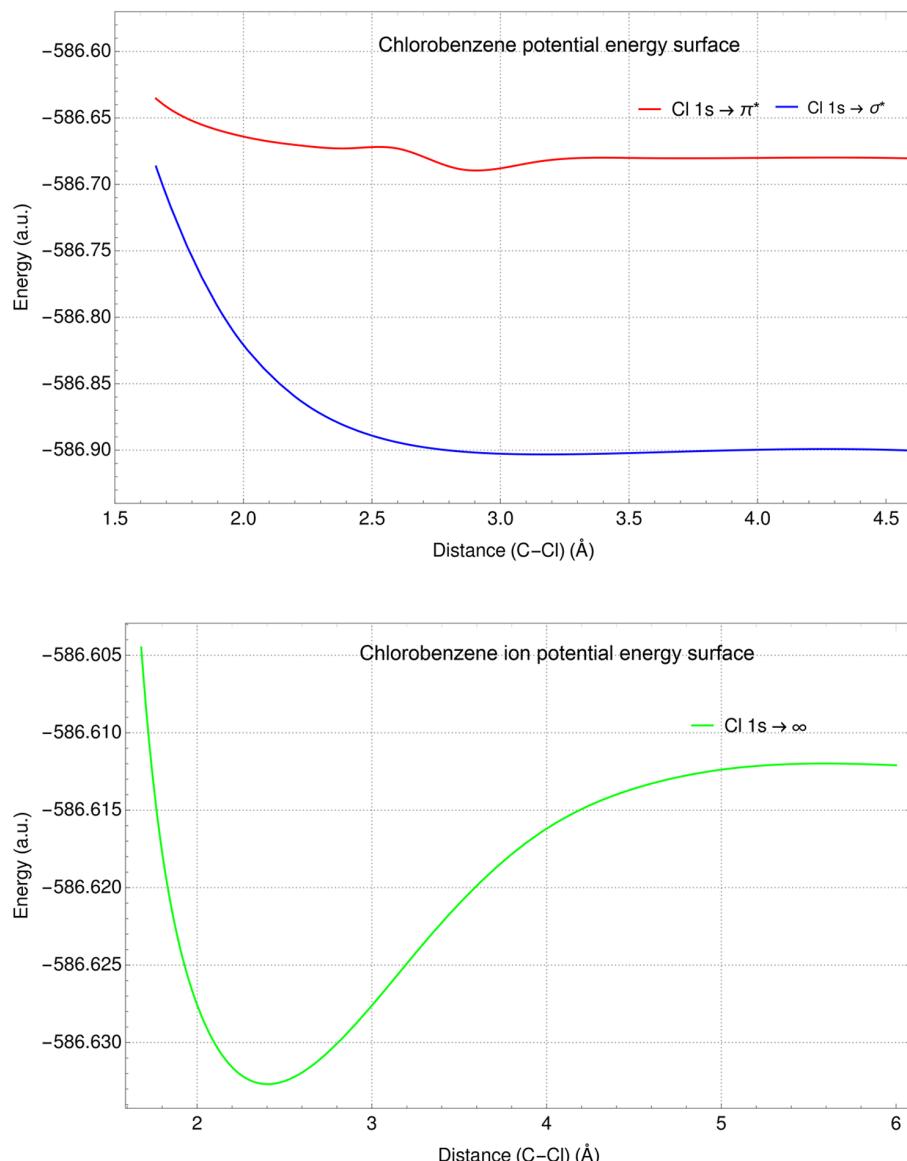


Figure 6. IS-CASSCF(8,8) Minimum energy pathways for the dissociation of the chlorobenzene molecule for the $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$, $\text{Cl } 1s \rightarrow \pi^*$ (top panel), and $\text{Cl } 1s \rightarrow \infty$ states (bottom panel).

strengths are 2817.5 eV and 0.6×10^{-2} for the $\text{Cl } 1s \rightarrow 3p$ transition and 2835.7 eV and 1.7×10^{-2} for the $\text{Cl } 1s \rightarrow 3d$ transition. The atomic chlorine $1s \rightarrow 3p$ energy result differs by 4.5 eV from the theoretical calculation of McMaster et al.³⁷ which is very close to the experimental shift of the chlorobenzene IS-CASSCF results of 4.8 eV.

Comparing the calculated first transition energy of chlorobenzene and of the atomic chlorine we observe a small difference of 0.7 eV, as well as for the reference energies (0.4 eV) on Table 1. Such a small difference between the chlorobenzene and the atomic chlorine first transition energies reinforce the assumption that chlorine atoms from the dissociation of the C–Cl bond would contribute for increasing the photoabsorption in the region of the $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ chlorobenzene transition, as experimentally observed in Figure 2. We also support this argument with a calculation of the

minimum energy pathway for the C–Cl bond dissociation of chlorobenzene.

Carbon–chlorine bonds are known to dissociate after excitations to the chlorine first discrete states in chlorinated hydrocarbons.^{6–8,18} Herein, we present the potential energy surface for the C–Cl chlorobenzene bond dissociation at the IS-CASSCF(8,8) level with the aug-cc-pVDZ-DK basis set, as function of the C–Cl distance, i.e., for a given C–Cl distance, all the other coordinates were optimized. We considered the $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ and the $1s \rightarrow \pi^*$ states, shown in Figure 6, top panel, as well as the ionized state, $\text{Cl } 1s \rightarrow \infty$ shown in Figure 6, bottom panel. In Figure 7 we also present the forces, $\frac{dE}{dz}$, calculated at the position of the C–Cl atoms for the $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ and $\text{Cl } 1s \rightarrow \pi^*$ states with respect to the z direction (i.e., along the C–Cl bond cleavage).

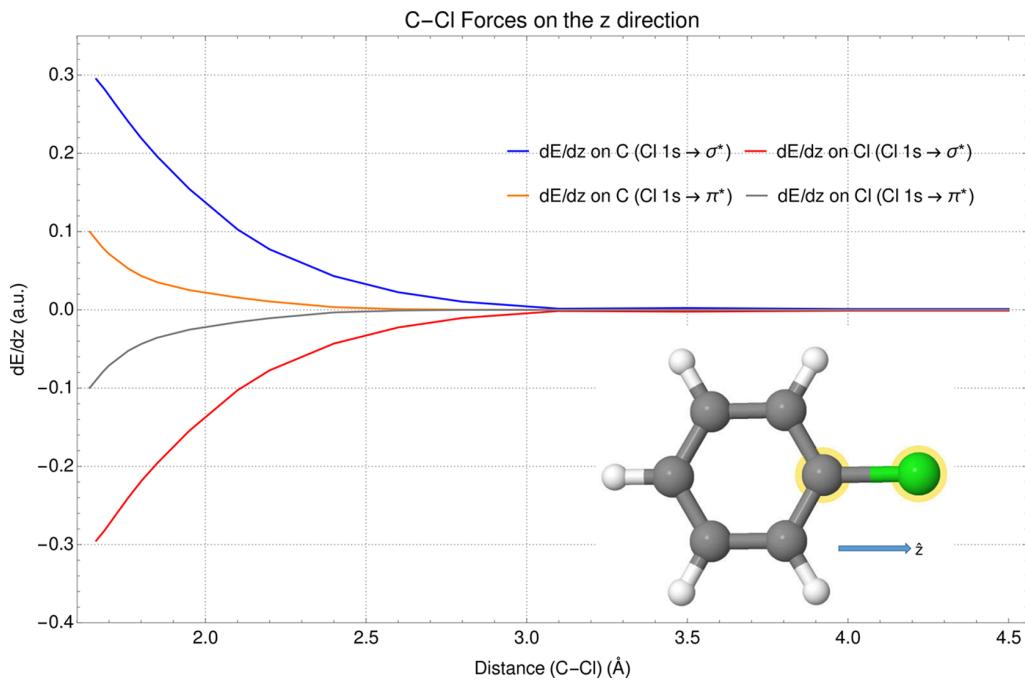


Figure 7. Forces, $\frac{dE}{dz}$, calculated on the C–Cl atoms for the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ and $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \pi^*$ states with respect to the z direction (i.e., along the C–Cl bond cleavage).

The potential energy curves depicted in Figure 6, top panel, show a strongly dissociative character for the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ state (in blue) but a smoother dissociative curve (in red) for the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \pi^*$ state. This difference of behavior is more pronounced if one looks at the forces, $\frac{dE}{dz}$, depicted in the Figure 7 calculated at the carbon and chlorine atoms of the C–Cl bond, along the z direction (see inset in Figure 7). The forces calculated at the C and Cl atoms in the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ state are stronger than for the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \pi^*$ state along the bond axis clearly expressing the strong dissociative character of the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ state compared to the less dissociative behavior of the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \pi^*$ state near the equilibrium geometry. The Franck–Condon widths obtained by Bohinc et al.¹⁸ for the π^* transition (0.7 eV) is smaller than the one obtained for the σ^* transition (1.1 eV) which was attributed by the authors to the weakest antibonding character of the π^* state.

In Figure 6, the potential energy surface for the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \infty$ state leading to ionization is shown in green. Above the ionization threshold the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \infty$ state is not as dissociative as the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ state due to the presence of a shallow minimum, centered at 2.4 Å. Despite that, the 0.6 eV barrier is easily overcome with the excess of energy absorbed in the irradiation experiments at 2850 eV.

Thus, with the results of the calculations presented in Figures 4, 6, and 7, and the experimental observations of Figure 2, panels A and B, it is now clear that, as long as the photon energy is set to the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ transition (2822 eV), the homolytic dissociation of C–Cl bond should take place in the chlorobenzene ice. That justifies the free-radical mechanism of formation of the chlorinated biphenyl and terphenyl species claimed by Klán et al.¹¹ and also explains the increase of absorption at the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ vicinity. In Figure 5 we compare the experimental cross sections in absolute units (Mb) of the HCl and Cl_2 molecules obtained from the work of

Bodeur et al.,³⁸ the normalized chlorobenzene ice NEXAFS spectrum of Figure 1, and the theoretical cross section for the atomic $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow 3\text{p}$ transition obtained from the expression $\sigma = 109.7618 f(\text{Mb})$, where f is the CASSCF oscillator strength value given in Table 1. After the homolytic dissociation of the chlorobenzene C–Cl bond the ice medium becomes rich in atomic Cl species, which can react to form HCl and Cl_2 in the ice medium as well. In Figure 5 we show that both the atomic Cl and the Cl_2 molecule absorb strongly in the energy region of the chlorobenzene $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ transition, which could be an explanation to the behavior observed in the Figure 2, panels A and B, where the area of the chlorobenzene $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ peak increases with irradiation time. On the other hand, the HCl $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ transition is too far from that region to contribute with any intensity.

When the irradiation energy is set far above the ionization threshold, at 2850 eV, the amount of energy transferred to the system is high enough to open other degradation channels, giving rise to many other $\text{C}_n\text{H}_m\text{Cl}_z$ species, which explains the observed behavior on Figure 2, panels C and D. In general, by degrading a material one should observe changes in the photoabsorption cross section as well as a decreasing in the intensity of the transitions of the original material, once the products of degradation may not absorb in the same spectral regions of the non irradiated material. That, by itself, explains the experimental results shown in panels C and D of Figure 2. On the other, the less common behavior, that of increasing the intensity of peaks present in the spectrum of the original material, as is the case of the band in the region of the chlorobenzene $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ transition energy, shown in Figure 2, panels A and B, can be attributed to transitions of some of the products of degradation, as atomic Cl, or products formed from side radical reactions, which absorb in the same region of the original material, as depicted in Figures 4 and 5.

It is important to mention that the mechanism of formation of the observed photoproducts may be much more complex than our discussion may suggest, including several secondary processes. However, the focus of the paper is on the interpretation of the experimental observations based on the presence of the photoproducts in the ice medium, other than on the mechanistic aspects of their formation.

CONCLUSIONS

An experimental and theoretical study on the X-ray degradation process of an ice matrix of chlorobenzene irradiated with photons at energies of 2822 and 2850 eV was presented. NEXAFS measurements at different times upon irradiation have shown an increase in the chlorobenzene Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ peak intensity and a decrease in the Cl 1s $\rightarrow \pi^*$ peak when photons of 2822 eV were used. When the photon irradiation energy was set above the Cl 1s ionization, at 2850 eV, the NEXAFS spectra has shown a different behavior, with the intensity of both of Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ and Cl 1s $\rightarrow \pi^*$ peaks decreasing with time. We considered the hypothesis that chlorinated species as well as free Cl atoms formed through a free radical mechanism could be involved in the observed behavior of the NEXAFS spectra. The TDDFT and CASSCF calculations indicated that the irradiation of the chlorobenzene at the Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ transition energy (2822 eV) induces the C–Cl bond cleavage due to the high dissociative character of the Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ state exhibited by the CASSCF potential energy surface along the C–Cl bond homolysis pathway. On the other hand, the equivalent CASSCF potential energy surfaces for the chlorobenzene Cl 1s $\rightarrow \pi^*$ and for the chlorobenzene ionization Cl 1s $\rightarrow \infty$ states do not indicate an appreciable dissociative character along the C–Cl bond. Once the C–Cl bond is cleaved, a series of radical side reactions involving the atomic chlorine atom and the aryl species may take place. Although we discarded the formation of dichlorinated aryl compounds, the formation of monochlorinated aryl species do explain the experimental observations but only if we also consider the contribution of the atomic Cl 1s \rightarrow 3p absorption to the NEXAFS measurements. The strong dissociative behavior of the Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ state contributes for a high concentration of atomic chlorine species in the experimental setup increasing the peak near the Cl 1s $\rightarrow \sigma^*$ transition of the chlorobenzene molecule while the Cl 1s $\rightarrow \pi^*$ peak decreases with time upon irradiation with 2822 eV photons. The above hypothesis was further verified considering setting the irradiation energy far above the ionization threshold, at 2850 eV. That amount of energy transferred to the system is high enough to open other degradation channels, giving rise to many other $C_xH_yCl_z$ species which could explain the observed behavior on Figure 2, panels C and D.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: [10.1021/acs.jpca.8b11530](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b11530).

Simplified schematic diagram of the experimental setup, the chlorobenzene Cl K-shell photoionization cross section spectrum obtained by an analytic continuation procedure, and the schematic representation of the studied chloro-terphenyl isomers ([PDF](#))

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: wania@if.ufrj.br.

ORCID

Bruno Nunes Cabral Tenorio: [0000-0002-9702-998X](#)

Fabio de Almeida Ribeiro: [0000-0003-3831-9212](#)

Marco Antonio Chaer Nascimento: [0000-0002-5655-0576](#)

Alexandre Braga Rocha: [0000-0003-3862-1761](#)

Wania Wolff: [0000-0003-2489-8559](#)

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) Finance Code 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), and Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Brazil).

REFERENCES

- (1) 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_4H_2 , C_6H_2 , and Benzene in CRL 618. *Astrophys. J.* **2001**, *546*, L123.
- (2) McGuire, B. A.; Burkhardt, A. M.; Kalenskii, S.; Shingledecker, C. N.; Remijan, A. J.; Herbst, E.; McCarthy, M. C. Detection of the aromatic molecule benzonitrile ($c\text{-}C_6H_5CN$) in the interstellar medium. *Science* **2018**, *359*, 202–205.
- (3) Studier, M. H.; Hayatsu, R.; Anders, E. Organic Compounds in Carbonaceous Chondrites. *Science* **1965**, *149*, 1455–1459.
- (4) Freissinet, C.; et al. Organic molecules in the Sheepbed Mudstone, Gale Crater, Mars. *J. Geophys. Res. Planets* **2015**, *120*, 495–514.
- (5) Fayolle, E. C.; et al. Protostellar and cometary detections of organohalogens. *Nature Astronomy* **2017**, *1*, 703–708.
- (6) Simon, M.; Journel, L.; Guillemin, R.; Stolte, W. C.; Minkov, I.; Gel'mukhanov, F.; Salek, P.; Ågren, H.; Carniato, S.; Taïeb, R.; Hudson, A. C.; Lindle, D. W. Femtosecond nuclear motion of HCl probed by resonant x-ray Raman scattering in the Cl 1s region. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **2006**, *73*, 020706.
- (7) Kokkonen, E.; Jänkälä, K.; Patanen, M.; Cao, W.; Hrast, M.; Bučar, K.; Žitnik, M.; Huttula, M. Role of ultrafast dissociation in the fragmentation of chlorinated methanes. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 174301.
- (8) Alcantara, K. F.; Rocha, A. B.; Gomes, A. H. A.; Wolff, W.; Sigaud, L.; Santos, A. C. F. Kinetic Energy Release of the Singly and Doubly Charged Methylene Chloride Molecule: The Role of Fast Dissociation. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 6728–6737.
- (9) Žitnik, M.; Kavčič, M.; Bohinc, R.; Bučar, K.; Mihelič, A.; Cao, W.; Guillemin, R.; Journel, L.; Marchenko, T.; Carniato, S.; Kawerk, E.; Piancastelli, M.; Simon, M. Resonant inelastic X-ray spectroscopy of atoms and simple molecules: Satellite features and dependence on energy detuning and photon polarization. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2015**, *204*, 356–364.
- (10) Fantuzzi, F.; Rudek, B.; Wolff, W.; Nascimento, M. A. C. Doubly and Triply Charged Species Formed from Chlorobenzene Reveal Unusual C–Cl Multiple Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4288–4292.
- (11) Klán, P.; Ansorgová, A.; Favero, D. D.; Holoubek, I. Photochemistry of chlorobenzene in ice. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7785–7789.
- (12) Klán, P.; Del Favero, D.; Ansorgová, A.; Klánová, J.; Holoubek, I. Photodegradation of halobenzenes in water ice. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2001**, *8*, 195–200.

- (13) Klán, P.; Klánová, J.; Holoubek, I.; Cupr, P. Photochemical activity of organic compounds in ice induced by sunlight irradiation: The Svalbard project. *Geophys. Res. Lett.* **2003**, *30*, 1313.
- (14) UYETA, M.; TAUE, S.; CHIKASAWA, K.; MAZAKI, M. Photoformation of polychlorinated biphenyls from chlorinated benzenes. *Nature* **1976**, *264*, 583–584.
- (15) Georgiou, S.; Koubenakis, A.; Labrakis, J.; Lassithiotaki, M. Formation and desorption dynamics of photoproducts in the ablation of van der Waals films of chlorobenzene at 248 nm. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8591–8600.
- (16) Bohinc, R.; Žitnik, M.; Bučar, K.; Kavčič, M.; Journel, L.; Guillemin, R.; Marchenko, T.; Simon, M.; Cao, W. Dissociation of chloromethanes upon resonant σ^* -excitation studied by x-ray scattering. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 134302.
- (17) Bohinc, R.; Žitnik, M.; Bučar, K.; Kavčič, M. Dissociation dynamics of simple chlorine containing molecules upon resonant Cl K- σ^* excitation. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 164304.
- (18) Bohinc, R.; Žitnik, M.; Bučar, K.; Kavčič, M.; Carniato, S.; Journel, L.; Guillemin, R.; Marchenko, T.; Kawerk, E.; Simon, M.; Cao, W. Structural and dynamical properties of chlorinated hydrocarbons studied with resonant inelastic x-ray scattering. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 134309.
- (19) Tenorio, B. N. C.; Oliveira, R. R.; Nascimento, M. A. C.; Rocha, A. B. Coupled Cluster and Time-Dependent Density Functional Theory Description of Inner Shell Photoabsorption Cross Sections of Molecules. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 5324–5338.
- (20) Evans, K. A.; Mavrogenes, J. A.; O'Neill, H. S.; Keller, N. S.; Jang, L.-Y. A preliminary investigation of chlorine XANES in silicate glasses. *Geochem., Geophys., Geosyst.* **2008**, *9*, Q10003.
- (21) Murai, M.; Nakayama, H.; Ishii, K. Crystallization and glass transition of chlorobenzene/toluene binary amorphous systems. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *69*, 953–959.
- (22) Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.
- (23) Peterson, K. A.; Dunning, T. H. Accurate correlation consistent basis sets for molecular core–valence correlation effects: The second row atoms Al–Ar, and the first row atoms B–Ne revisited. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10548.
- (24) Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- (25) Dunning, T. H.; Peterson, K. A.; Wilson, A. K. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. X. The atoms aluminum through argon revisited. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9244.
- (26) Nakajima, T.; Hirao, K. The Douglas–Kroll–Hess Approach. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 385–402.
- (27) Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Knizia, G.; Manby, F. R.; Schütz, M. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 242–253.
- (28) Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 09*, revision A.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (29) TURBOMOLE, V6.2 2010, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- (30) Ahlrichs, R. Efficient evaluation of three-center two-electron integrals over Gaussian functions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5119–5121.
- (31) Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985.
- (32) Martin, R. L. Natural transition orbitals. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4775–4777.
- (33) Rocha, A. B. Potential curves for inner-shell states of CO calculated at multiconfigurational self-consistent field level. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 024107.
- (34) Alcantara, K. F.; Rocha, A. B.; Gomes, A. H. A.; Wolff, W.; Sigaud, L.; Santos, A. C. F. Kinetic Energy Release of the Singly and Doubly Charged Methylene Chloride Molecule: The Role of Fast Dissociation. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 6728–6737.
- (35) Tenório, B. N.; de Moura, C. E.; Oliveira, R. R.; Rocha, A. B. Transitions energies, optical oscillator strengths and partial potential energy surfaces of inner-shell states of water clusters. *Chem. Phys.* **2018**, *508*, 26–33.
- (36) Santos, A. C. F.; Vasconcelos, D. N.; MacDonald, M. A.; Sant'Anna, M. M.; Tenório, B. N. C.; Rocha, A. B.; Morcelle, V.; Appathurai, N.; Zuin, L. Atomic versus molecular Auger decay in CH₂Cl₂ and CD₂Cl₂ molecules. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 054303.
- (37) McMaster, W.; Del Grande, N.; Mallett, J.; Hubbell, J. Compilation of X-Ray Cross Sections. *Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-S0174*, 1970; Sec. I, p 35.
- (38) Bodeur, S.; Maréchal, J. L.; Reynaud, C.; Bazin, D.; Nenner, I. Chlorine K shell photoabsorption spectra of gas phase HCl and Cl₂ molecules. *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **1990**, *17*, 291–298.

X-ray interactions with condensed chlorobenzene: formation of PAHs on dust grains surfaces

F. Krucziewicz¹, W. Wolff², B. N. C. Tenorio³, F. Ribeiro^{2,4}, D. P. P. Andrade¹, H. M. R. de Luna², M. A. C. Nascimento³, A. B. Rocha³, H. M. Boechat-Roberty¹

¹ Observatório do Valongo, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil e-mail: fkrucziewicz@astro.ufrj.br

² Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil

³ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil

⁴ Instituto Federal do Rio de Janeiro, Brazil

Abstract. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), a class of organic molecules, are detected in several galactic and extragalactic objects and can play an important role in physical and chemical processes of interstellar and circumstellar environments. Although their aromatic rings are constituted mainly by C and H atoms, other atoms such as Chlorine (Cl), or functional groups, can substitute the H atoms depending on the astronomical environment conditions. In this work, we study the interaction of soft X-rays at 2.8 keV with condensed phase chlorobenzene (90 K), a unity of chlorinated PAHs, using Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (NEXAFS). The results show that the presence of a chlorine atom in the aromatic ring favors the reaction of association of benzenic rings on icy surfaces of dust grains, forming larger molecules, including PAHs and chlorinated aromatic species, such as Polychlorierte Bi- and Terphenyles (PCBs and PCTs).

Resumo. Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), uma classe de moléculas orgânicas, são encontradas em objetos galáticos e extragaláticos, e podem desempenhar um papel importante nos processos físicos e químicos de meios circuestelares e interestelares das galáxias. Apesar das estruturas de anéis aromáticos serem constituídas principalmente por átomos de C e H, outros átomos como o Cl, ou grupos funcionais, podem substituir átomos do H dependendo das condições do ambiente astronômico. Neste trabalho, estudamos a interação de raios-X moles de 2.8 keV com clorobenzeno na fase condensada (90 K), uma unidade de PAH clorado, usando a espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X (NEXAFS). Os resultados mostram que a presença de um átomo de cloro no anel aromático favorece a reação de associação de anéis de benzeno na superfície congelada de grãos de poeira, formando moléculas maiores, incluindo PAHs e espécies aromáticas cloradas, como os bi- e trifénilos policlorados

Keywords. Astrochemistry – ISM: molecules – X-rays: ISM

1. Introduction

Among the larger molecular species present in the Interstellar Medium (ISM), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) arose increasing interest as some species have been detected in recent years. PAHs contribute to many key physical processes that affect the basic structure and evolution of the ISM of galaxies and are also the most abundant class of organic molecules in space (Tielens 2011).

PAHs are essentially constituted by carbon and hydrogen atoms arranged in structures of aromatic rings. However, the substitution of a hydrogen atom by other functional groups or the exchange of a ring carbon by another atom, such as nitrogen or oxygen, modifies the bonding length, charge distribution and symmetry of the aromatic network. Consequently, new vibrational bands are observed in infrared (IR) spectra. In other words, the study of PAHs with substituted atoms or groups may explain some spectral signatures of ISM.

One way to provide a better understanding of how the substitution of C or H for other atoms modifies the ring properties of PAHs is to study the smaller units of these structures. Besides, some of these precursor molecules of PAHs have been found in a large variety of astronomical environments. Benzene (C_6H_6) was detected in the pre-planetary nebula CRL 618 (Cernicharo et al. 2001), benzonitrile (C_6H_5CN) in the molecular cloud TMC-1 (McGuire et al. 2018) and chlorobenzene (C_6H_5Cl) in meteorites samples and in Mars craters (Studier, Hayatsu & Anders 1965; Freissinet et al. 2015). The search for chlorinated compounds has been highly emphasized. Recently, the de-

tection of the first chlorinated organic compound in the ISM, chloromethane (CH_3Cl), was reported in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko and in the hot corino of the low-mass protostar IRAS 16293-2422 (Fayolle et al. 2017).

2. Methodology

We studied experimentally the degradation of the chlorobenzene ice by photons delivered at the soft X-ray spectroscopy beamline (SXS) of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS). The major elements of experimental setup consists in a high vacuum chamber ($P < 10^{-8}$ mbar), target holder, where the condensed sample deposited onto an aluminum substrate was kept at the temperatures of 90 K by a closed-cycle cryostate and temperature controller, aiming to simulate the conditions of dust grain mantles around circumstellar environments, picoammeters, that collect the incident photon beam current and the draining current on the target, respectively, and a residual gas analyser to monitor the sample injection and deposition procedure. After exposure times to X-rays at the energy of Cl 1s resonance (2822 eV), absorption spectra were collected using near-edge X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS).

3. Results

Figure 1 shows the absorption X-ray spectrum of condensed phase chlorobenzene at Cl K-edge before irradiation. The structural feature changes of the absorption cross section on the pho-

ton energy indicate the excitation of core electrons (Cl 1s) to unoccupied molecular orbitals (σ^* and π^*), Rydberg states and to the continuum. Based on the theoretical calculations of the energies and the oscillator strengths of the transitions, Gaussian functions and a step function, above the ionization potential, were fitted to the spectrum.

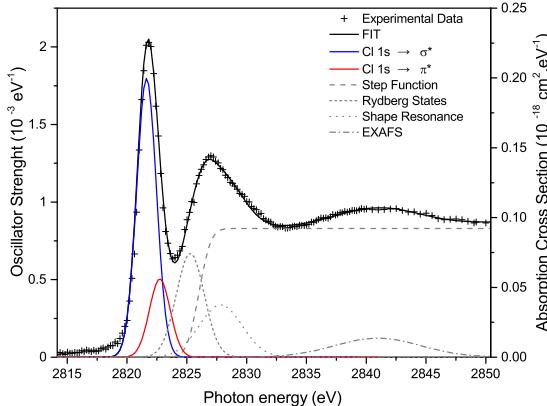


FIGURE 1. Absorption X-ray spectrum of condensed chlorobenzene at Cl K-edge (2822 eV), measured before irradiation (Tenorio et al. in prep.).

The experimental results of the irradiation of the sample using a monochromatic X-ray beam with energy of 2822 eV, coinciding with the electronic transition $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$, are summarized in Fig 2.

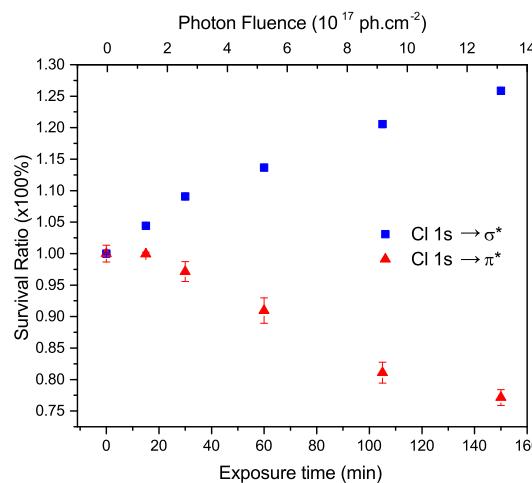


FIGURE 2. Time evolution of the areas of the transitions from Cl 1s to σ^* and π^* .

The changes in the peak areas of $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ and π^* states as a function of the photon fluences suggest chemical transformations of the sample. The experimental data indicated by blue squares are explained by chlorobenzene dissociation into radicals after the excitation to $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ state (Tenorio et al. in prep):



Chlorobenzene molecule and atomic chlorine both exhibit state transitions with energies very close to 2822 eV (Tab. 1).

The dissociative behavior of the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ state of chlorobenzene produces radicals, such as chlorine atoms, deposited on the condensed surface, leading to an increase in the absorption at 2822 eV. In addition, the oscillator strength of the $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow 3\text{p}$ transition of the chlorine atom is greater than the oscillator strength of the chlorobenzene $\text{Cl } 1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ transition, which also accounts in an absorption increase.

Table 1. Values of energies and oscillator strengths for chlorobenzene and atomic chlorine transitions near 2822 eV region (Tenorio et al. in prep.).

| State | Energy (eV) | Oscillator Strength |
|-----------------------------------|-------------|----------------------|
| Chlorobenzene | | |
| $1\text{s} \rightarrow \sigma^*$ | 2821.6 | 3.7×10^{-3} |
| $1\text{s} \rightarrow \pi^*$ | 2822.8 | 1.1×10^{-3} |
| Chlorine atom | | |
| $1\text{s} \rightarrow 3\text{d}$ | 2822.3 | 0.6×10^{-2} |

With the dissociation of chlorobenzene molecule, the free chlorine and phenyl ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot$) radicals react to generate larger molecules on the frozen surface. The chemical equations below (Fig. 3) show, as an example, the route of chlorobiphenyl formation ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$):

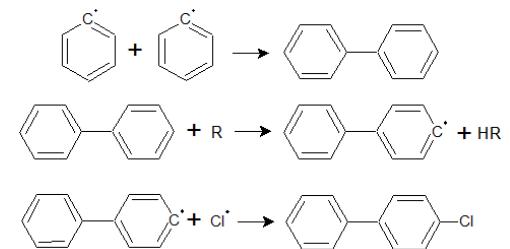


FIGURE 3. Formation of chlorobiphenyl after the dissociation of chlorobenzene, where R represents a general radical. Other isomers of chlorobiphenyl and chloroterphenyl may also form following a similar route.

4. Conclusion

These results suggest that the presence of the chlorine atom favors the reaction of association of benzene rings that may form PAHs and chlorinated aromatic species on the frozen dust grain surface. As chlorobenzene has been found in meteorites samples, probably it was frozen on circumsolar grains and may have contributed for the formation of PAHs in our interplanetary environment.

Acknowledgements. The authors acknowledge technical staff of the SXS beamline at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), CAPES, CNPq, Faperj, for financial support.

References

- Cernicharo, J. et al., 2011, The Astrophysical Journal Letters, 546, L123.
- Fayolle, E. C. et al., 2017, Nature Astronomy, 1, 703.
- Freissinet, C. et al., 2015, Journal of Geophysical Research: Planets, 120, 495
- McGuire, B. A. et al., 2018, Science, 359, 202.
- Studier, M. H., Hayatsu, R. & Anders, E., 1965, Science, 149, 1455.
- Tielens, A. G. G. M. 2011, PAHs and the Universe, Joblin, C. & Tielens, A. G. G. M., EAS Publications Series, 3.
- Tenorio, B. N. C., Kruczakiewicz, F., Ribeiro, F. Andrade, D. P. P., Luna, H., Boechat-Roberty, H. M., Nascimento, M. A. C., Rocha, A. B. & Wolff, W., in preparation.

Formation of Molecules in Condensed Chlorobenzene by X-ray Interactions

F. Kruczkievicz¹, W. Wolff², B. N. C. Tenorio³, F. A. Ribeiro^{2,4}, D. de Andrade¹,

H. Luna², M. A. C. Nascimento³, A. B. Rocha³, H. M. Boechat-Roberty¹

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Observatório do Valongo, Rio de Janeiro – RJ, Brazil

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Física, Rio de Janeiro – RJ, Brazil

³Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro – RJ, Brazil

⁴Instituto Federal do Rio de Janeiro - RJ, Brazil



Master student: Franciele K.
fkruczkievicz@astro.ufrj.br

1. How to simulate the formation of molecules in space?

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and their precursors are present in a large variety of interstellar and circumstellar environments¹



Knowledge Gap

- One of the goals of the astrochemistry field is to explain how, when and where these molecules are produced and excited.

2. Experimental Results

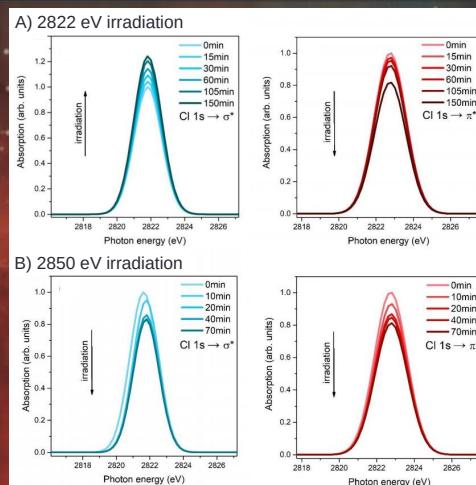
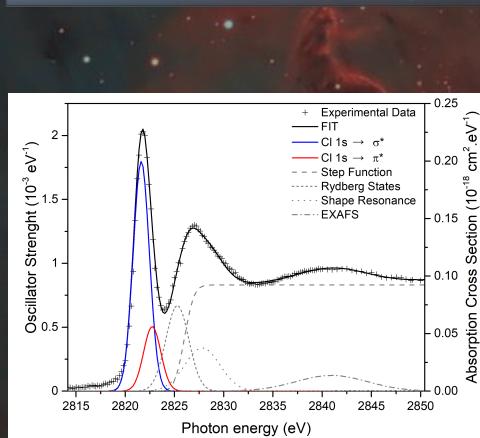


Fig. 2: Mapping of the chlorobenzene ice Cl 1s → σ* and Cl 1s → π* peaks areas after irradiation

3. X-rays interaction with condensed chlorobenzene may form chlorinated PAHs

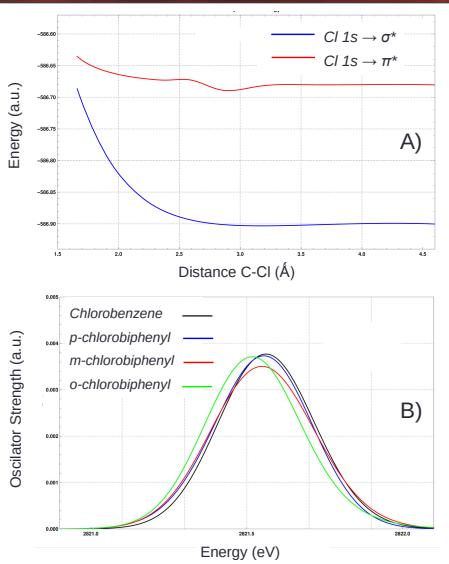


Fig. 3: a) Chlorobenzene potential energy surface and b) K-shell absorption spectra around Cl 1s → σ* state energy of chlorobenzene and chloro-biphenyl molecules

Absorption and dissociation of C₆H₅Cl

- Chlorobenzene dissociate into radicals after Cl 1s → σ* excitation (Fig 3.a)



- From the radicals new species may be formed on the frozen surface, including PAHs
 - Chlorinated biphenyls have absorption X-ray spectra very similar to chlorobenzene (Fig. 3.b)
 - Accumulation of Cl atoms after dissociation may increase the area of σ* transition:

| State | Energy (eV) | Oscillator Strength |
|------------------------|-------------|----------------------|
| Chlorobenzene | | |
| Cl 1s → σ* | 2821.6 | 3.4x10 ⁻³ |
| Atomic Chlorine | | |
| Cl 1s → 3p | 2822.3 | 0.6x10 ⁻² |

References

- Jobin, C. & Tielen, A. (2011). EAS Publications Series , Volume 46 , 2011 PAHs and the Universe : A Symposium to Celebrate the 25th Anniversary of the PAH (Vol. 46).
- Kán, P., Ansorgová, A., Del Favero, D., & Holoubek, I. (2000). Photochemistry of chlorobenzene in ice. *Tetrahedron Letters*, 41(40).

Conclusions: Formation of PAHs

- These results suggest that the presence of the chlorine atom favors the reaction of association of benzene rings that may form new PAHs and chlorinated PAHs on the frozen dust grain surface
- As chlorobenzene has been found in meteorites samples, if it is frozen on interstellar grains, it could participate in reactions to form PAHs

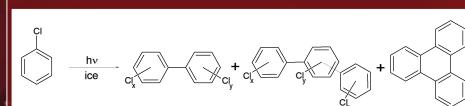


Fig. 4: Formation of chlorobi and chloroterphenyl isomers and triphenylene by irradiation of chlorobenzene in ice under UV photons². Similar products may be forming in our experiments using high energy x-rays photons in pure condensed chlorobenzene

Acknowledgements



Formation of Molecules in Condensed Chlorobenzene by X-ray Interactions

F. Kruczakiewicz¹, W. Wolff², B. N. C. Tenorio³, F. A. Ribeiro^{2,4}, D. de Andrade¹,

M. A. C. Nascimento³, A. B. Rocha³, H. M. Boechat-Roberty¹



¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Observatório do Valongo, Rio de Janeiro – RJ, Brazil

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Física, Rio de Janeiro – RJ, Brazil

³Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro – RJ, Brazil

⁴Instituto Federal do Rio de Janeiro - RJ, Brazil

fkruczakiewicz@astro.ufrj.br

UFRJ

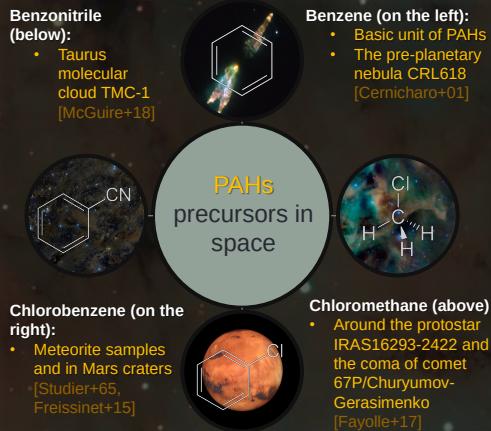
XLI Annual Meeting



July 9-12, 2018

How molecules are formed in space?

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are the most abundant class of organic molecules in the interstellar medium and one of the main carbon reservoirs in this environment [Tielens13]. The precursor molecule of PAHs, benzene (C_6H_6), and their derivatives in which a hydrogen atom is replaced by a functional group, nitriles (-CN), benzonitrile (C_6H_5CN) and by a chlorine atom (-Cl), chlorobenzene (C_6H_5Cl), have been detected in space. One of the goals of the astrochemistry field is to explain how, when and where these molecules are produced and excited.



Molecules are formed and destroyed in different astronomical environments through chemical reactions in the gas phase and on the frozen surface of interstellar dust under action of incidence of photons (UV and X-rays) and charged particles (electrons and ions).

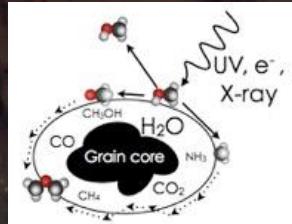


Fig. 1: Complex Organic Molecules (COMs) are formed through grain surface reactions around regions of star and planet formation.

Role of astrochemistry experiments

In order to simulate the energetic processing of chlorobenzene frozen on the surface of dust grains, in this experimental work, we studied the chemical modifications induced on condensed chlorobenzene *in situ* by monochromatic X-ray irradiation (2822 eV) at the Soft X-ray Spectroscopy (SXS) beamline at the Brazilian Synchrotron Laboratory (LNLS).



Fig. 2: View of the LNLS facility. The principle of synchrotron radiation is based on the fact that relativistic electrons, in a circling around a magnetic field, emit electromagnetic radiation tangent to the orbit.

| Ice deposition | Ice irradiation | Spectra acquisition |
|---|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> $P < 10^{-8}$ mbar $T = 100$ K Sample: Chlorobenzene <p>Aiming to simulate the conditions of interstellar and circumstellar environments</p> | <ul style="list-style-type: none"> Incidence of monochromatic X-rays photons (2822 eV) with different exposure times $t_{\text{total}} = 150$ min <p>Higher energy X-ray photons have low absorption cross sections and can penetrate a protostellar disk deeply, triggering chemical reactions in the condensed molecules</p> | <ul style="list-style-type: none"> Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) Spectroscopy at Cl K-edge (2822 eV) <p>Allow to study chemical modifications that occurs around the chlorine atom resonance due to the photon absorption</p> |

X-rays interaction with condensed chlorobenzene may form chlorinated PAHs

X-ray absorption spectra

- The NEXAFS spectrum of condensed chlorobenzene before irradiation is presented in Figure 3
- Main features used in our study are due to excitation of core electrons (Cl 1s) to unoccupied molecular orbitals:
 - $Cl\ 1s \rightarrow \sigma^*$ (blue line)
 - $Cl\ 1s \rightarrow \pi^*$ (red line)

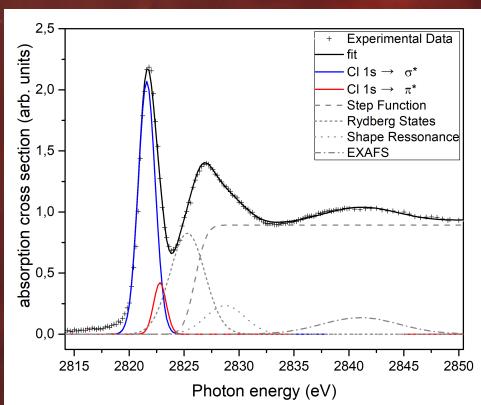


Fig. 3: NEXAFS spectrum at Cl K-edge of condensed chlorobenzene. Features show the dependence of the absorption cross section on the photon energy generated by the excitation of core electrons (Cl 1s) to unoccupied molecular orbitals, Rydberg states and to continuum, above the ionization potential (step function).

Absorption and dissociation of C_6H_5Cl

- Chlorobenzene dissociate into radicals after resonant inner-shell excitation $C_6H_5Cl + h\nu \rightarrow Cl + C_6H_5$
- From chlorine atom and a phenyl radical, new species may be formed on the frozen surface, including PAHs [Tenorio+in prep]
 - Accumulation of Cl atoms after dissociation increase the area of σ^* transition
 - Formation of products modify the shape of π^* resonance and decrease its intensity

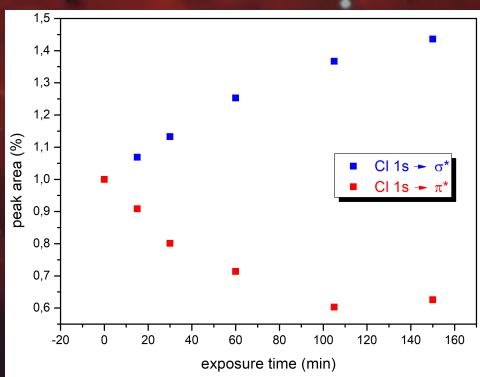


Fig. 4: Evolution of the area of resonances σ^* and π^* in function of the exposure time to x-rays photons. Chemical modification of the sample is due to the decrease of the transition from the Cl 1s to π^* molecular orbital (red line) and the increase of the transition Cl 1s to σ^* (blue line) as the irradiation proceeds.

Conclusions: Formation of PAHs

- These results suggest that the presence of the chlorine atom favors the reaction of association of benzene rings that may form new PAHs and chlorinated PAHs on the frozen dust grain surface
- As chlorobenzene has been found in meteorites samples, if it is frozen on interstellar grains, it could participate in reactions to form PAHs

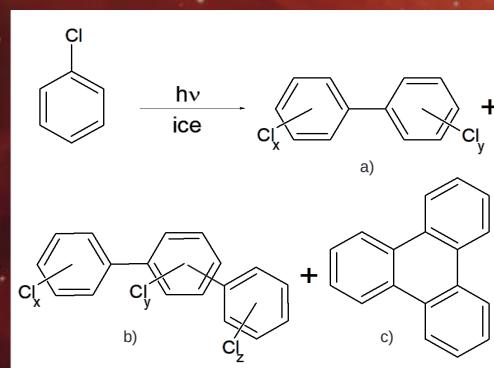


Fig. 5: Formation of chlorobi (a) and chloroterphenyl (b) isomers and triphenylene (c) by irradiation of chlorobenzene in ice under UV photons (254 nm) [Klán+00]. Similar products may be forming in our experiments using high energy x-rays photons in pure condensed chlorobenzene.

Apêndice C

Estrutura das moléculas aromáticas cloradas

Abaixo são apresentadas as estruturas dos compostos aromáticos clorados que foram utilizados no cálculo de espectros teóricos de absorção de raios X no capítulo 5.

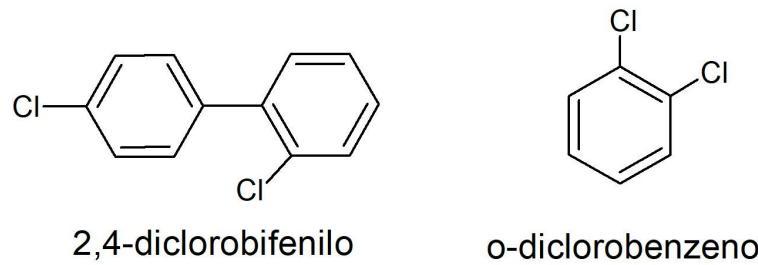


FIGURA C.1: Estrutura das moléculas aromáticas com dois átomos de cloro: 2,4-diclorobifenilo e o-diclorobenzeno.

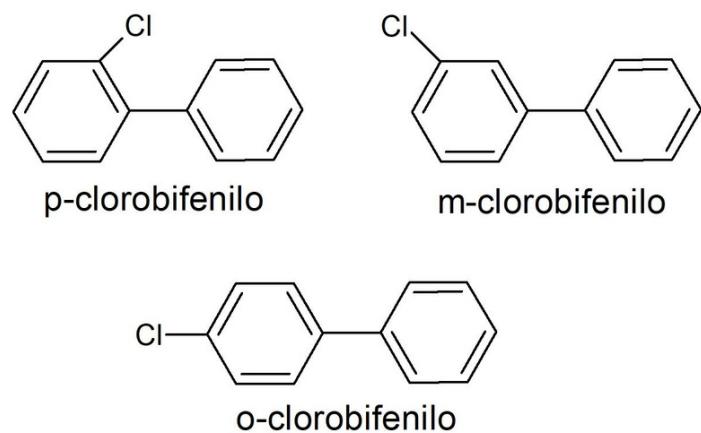
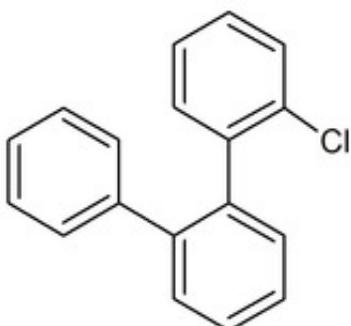
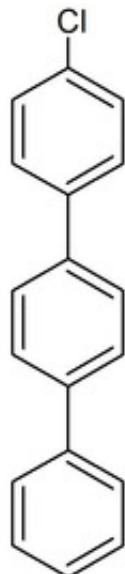


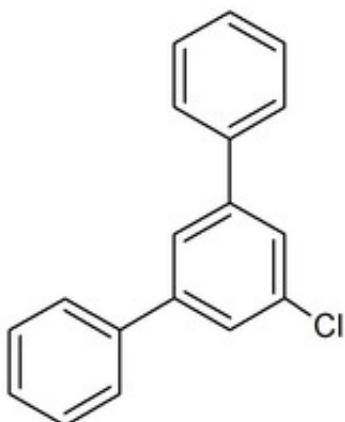
FIGURA C.2: Estrutura das moléculas com dois anéis aromáticos e um átomo de cloro: p-chlorobifenilo, m-chlorobifenilo e o-chlorobifenilo.



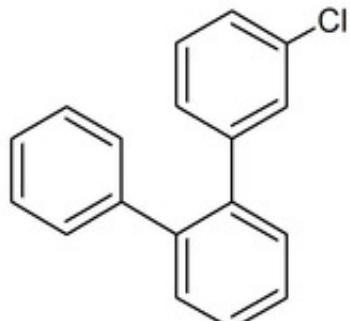
o-cloroterenilo



p-terfenilo,4-cloro



1-cloro-3,5-difenilbenzeno



1-chloro-3-(2-fenilfenil)benzeno

FIGURA C.3: Estrutura das moléculas com três anéis aromáticos e um átomo de cloro: o-cloroterenilo, p-terfenilo,4-cloro, 1-cloro-3,5-difenilbenzeno e 1-cloro-3-(2-fenilfenil)benzeno.

Referências Bibliográficas

- Agúndez, M. (2009). *Estudio de la Química en la Envoltura Circunestelar IRC+10216*. Theses, Universidad Autónoma de Madrid.
- Al-Edhari, A. J. (2016). *Complex organic molecules in solar-type star forming regions*. Theses, Université Grenoble Alpes.
- Andrade, D. P. P. (2008). *Dessorção Iônica Induzida em Álcoois e Ácidos: Relevância para Cometas, Superfícies Planetárias e Grãos Interestelares. Tese para obtenção do título Doutor em Ciências*. PhD thesis, Instituto de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro RJ.
- Andrade, D. P. P., Rocco, M. L. M., & Boechat-Roberty, H. M. (2010). X-ray photodesorption from methanol ice. *MNRAS*, 409:1289–1296.
- Bernstein, M. P., Elsila, J. E., Dworkin, J. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., & Zare, R. N. (2002). Side Group Addition to the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Coronene by Ultraviolet Photolysis in Cosmic Ice Analogs. *ApJ*, 576:1115–1120.
- Blake, G. A., Keene, J., & Phillips, T. G. (1985). Chlorine in dense interstellar clouds - The abundance of HCl in OMC-1. *ApJ*, 295:501–506.
- Blake, G. A., van Dishoeck, E. F., Jansen, D. J., Groesbeck, T. D., & Mundy, L. G. (1994). Molecular abundances and low-mass star formation. 1: Si- and S-bearing species toward IRAS 16293-2422. *ApJ*, 428:680–692.
- Bockelée-Morvan, D., Biver, N., Crovisier, J., Lis, D. C., Hartogh, P., Moreno, R., de Val-Borro, M., Blake, G. A., Szutowicz, S., Boissier, J., Cernicharo, J., Charnley, S. B., Combi, M., Cordner, M. A., de Graauw, T., Encrénaz, P., Jarchow, C., Kidger, M., Küppers, M., Milam, S. N., Müller, H. S. P., Phillips, T. G., & Rengel, M. (2014).

- Searches for HCl and HF in comets 103P/Hartley 2 and C/2009 P1 (Garradd) with the Herschel Space Observatory. *A&A*, 562:A5.
- Boechat-Roberty, H. M., Neves, R., Pilling, S., Lago, A. F., & de Souza, G. G. B. (2009). Dissociation of the benzene molecule by ultraviolet and soft X-rays in circumstellar environment. *MNRAS*, 394:810–817.
- Bohinc, R. (2014). *X-ray studies of structural and dynamical properties of chlorinated hydrocarbons*. PhD thesis, University of Ljubljana, Faculty of Mathematics and physics, Ljubljana, Slovenia.
- Bohinc, R., Žitnik, M., Bučar, K., Kavčič, M., Carniato, S., Journel, L., Guillemin, R., Marchenko, T., Kawerk, E., Simon, M., & Cao, W. (2016). Structural and dynamical properties of chlorinated hydrocarbons studied with resonant inelastic x-ray scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 144(13):134309.
- Bouwman, J., Cuppen, H. M., Steglich, M., Allamandola, L. J., & Linnartz, H. (2011). Photochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons in cosmic water ice. II. Near UV/VIS spectroscopy and ionization rates. *A&A*, 529:A46.
- Bunker, G. (2010). *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. Cambridge University Press.
- Burmeister, F., Coutinho, L., Marinho, R., Homem, M., de Moraes, M., Mocellin, A., Björneholm, O., Sorensen, S., Fonseca, P., Lindgren, A., & de Brito, A. N. (2010). Description and performance of an electron-ion coincidence tof spectrometer used at the brazilian synchrotron facility llnls. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 180(1):6 – 13.
- Caspi, A., Woods, T. N., & Warren, H. P. (2015). New Observations of the Solar 0.5-5 keV Soft X-Ray Spectrum. *ApJ*, 802:L2.
- Cataldo, F., Garcia-Hernandez, D. A., Manchado, A., & Kwok, S. (2016). Laboratory study of carbonaceous dust and molecules of astrochemical interest. In *Journal of Physics Conference Series*, volume 728 of *Journal of Physics Conference Series*, page 062002.

- Cazaux, S., Tielens, A. G. G. M., Ceccarelli, C., Castets, A., Wakelam, V., Caux, E., Parise, B., & Teyssier, D. (2003). The Hot Core around the Low-mass Protostar IRAS 16293-2422: Scoundrels Rule! *ApJ*, 593:L51–L55.
- Ceccarelli, C., Castets, A., Caux, E., Hollenbach, D., Loinard, L., Molinari, S., & Tielens, A. G. G. M. (2000). The structure of the collapsing envelope around the low-mass protostar IRAS 16293-2422. *A&A*, 355:1129–1137.
- Cernicharo, J. & Guelin, M. (1987). Metals in IRC+10216 - Detection of NaCl, AlCl, and KCl, and tentative detection of AlF. *A&A*, 183:L10–L12.
- Cernicharo, J., Heras, A. M., Tielens, A. G. G. M., Pardo, J. R., Herpin, F., Guélin, M., & Waters, L. B. F. M. (2001). Infrared space observatory's discovery of c_4h_2 , c_6h_2 , and benzene in crl 618. *Astrophys. J. Lett.*, 546(2):L123.
- Chen, P., Bloom, E. D., Madejski, G., & Petrosian, V., editors (2004). *Relativistic astrophysics. Proceedings, 22nd Texas Symposium, Stanford, USA, December 13-17, 2004*.
- Cieza, L. A., Casassus, S., Tobin, J., Bos, S. P., Williams, J. P., Perez, S., Zhu, Z., Caceres, C., Canovas, H., Dunham, M. M., Hales, A., Prieto, J. L., Principe, D. A., Schreiber, M. R., Ruiz-Rodriguez, D., & Zurlo, A. (2016). Imaging the water snow-line during a protostellar outburst. *Nature*, 535:258–261.
- Cleeves, L. I., Adams, F. C., & Bergin, E. A. (2013). Exclusion of Cosmic Rays in Protoplanetary Disks: Stellar and Magnetic Effects. *ApJ*, 772:5.
- Cleeves, L. I., Bergin, E. A., Qi, C., Adams, F. C., & Öberg, K. I. (2015). Constraining the X-Ray and Cosmic-Ray Ionization Chemistry of the TW Hya Protoplanetary Disk: Evidence for a Sub-interstellar Cosmic-Ray Rate. *ApJ*, 799:204.
- Cook, A. M., Ricca, A., Mattioda, A. L., Bouwman, J., Roser, J., Linnartz, H., Bregman, J., & Allamandola, L. J. (2015). Photochemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Cosmic Water Ice: The Role of PAH Ionization and Concentration. *ApJ*, 799:14.
- Cottin, H., Moore, M. H., & Bénilan, Y. (2003). Photodestruction of Relevant Intersellar Molecules in Ice Mixtures. *ApJ*, 590:874–881.

- Crimier, N., Ceccarelli, C., Maret, S., Bottinelli, S., Caux, E., Kahane, C., Lis, D. C., & Olofsson, J. (2010). The solar type protostar IRAS16293-2422: new constraints on the physical structure. *A&A*, 519:A65.
- de Almeida Ribeiro, F. (2017). *The Impact of Photons, Electrons and Heavy Ions on Nitrile Bearing Astrophysical Ice Analogs Studied by Surface Science Techniques*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro RJ.
- De Luca, M., Gupta, H., Neufeld, D., Gerin, M., Teyssier, D., Drouin, B. J., Pearson, J. C., Lis, D. C., Monje, R., Phillips, T. G., Goicoechea, J. R., Godard, B., Falgarone, E., Coutens, A., & Bell, T. A. (2012). Herschel/HIFI Discovery of HCl^+ in the Interstellar Medium. *ApJ*, 751:L37.
- Dhooghe, F., De Keyser, J., Altwegg, K., Briois, C., Balsiger, H., Berthelier, J.-J., Calmonte, U., Cessateur, G., Combi, M. R., Equeter, E., Fiethe, B., Fray, N., Fuselier, S., Gasc, S., Gibbons, A., Gombosi, T., Gunell, H., Hässig, M., Hilchenbach, M., Le Roy, L., Maggiolo, R., Mall, U., Marty, B., Neefs, E., Rème, H., Rubin, M., Sémon, T., Tzou, C.-Y., & Wurz, P. (2017). Halogens as tracers of protosolar nebula material in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *MNRAS*, 472:1336–1345.
- Dong, R., Li, S., Chiang, E., & Li, H. (2018). Multiple Disk Gaps and Rings Generated by a Single Super-Earth. II. Spacings, Depths, and Number of Gaps, with Application to Real Systems. *ApJ*, 866:110.
- Dupuy, R., Bertin, M., Féraud, G., Hassenfratz, M., Michaut, X., Putaud, T., Philippe, L., Jeseck, P., Angelucci, M., Cimino, R., Baglin, V., Romanzin, C., & Fillion, J.-H. (2018). X-ray photodesorption from water ice in protoplanetary disks and X-ray-dominated regions. *Nature Astronomy*, 2:796–801.
- Fayolle, E. C., Öberg, K. I., Jørgensen, J. K., Altwegg, K., Calcutt, H., Müller, H. S. P., Rubin, M., van der Wiel, M. H. D., Bjerkeli, P., Bourke, T. L., Coutens, A., van Dishoeck, E. F., Drozdovskaya, M. N., Garrod, R. T., Ligterink, N. F. W., Persson, M. V., & Wampfler, S. F. (2017). Protostellar and cometary detections of organohalogens. *Nature Astronomy*, 1(10):703–708.
- Freissinet, C., Glavin, D. P., Mahaffy, P. R., Miller, K. E., Eigenbrode, J. L., Summons, R. E., Brunner, A. E., Buch, A., Szopa, C., Archer Jr., P. D., Franz, H. B., Atreya, S. K., Brinckerhoff, W. B., Cabane, M., Coll, P., Conrad, P. G., Des Marais, D. J.,

- Dworkin, J. P., Fairén, A. G., François, P., Grotzinger, J. P., Kashyap, S., ten Kate, I. L., Leshin, L. A., Malespin, C. A., Martin, M. G., Martin-Torres, F. J., McAdam, A. C., Ming, D. W., Navarro-González, R., Pavlov, A. A., Prats, B. D., Squyres, S. W., Steele, A., Stern, J. C., Sumner, D. Y., Sutter, B., Zorzano, M.-P., & the MSL Science Team (2015). Organic molecules in the sheepbed mudstone, gale crater, mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 120(3):495–514.
- Gorti, U. & Hollenbach, D. (2004). Models of Chemistry, Thermal Balance, and Infrared Spectra from Intermediate-Aged Disks around G and K Stars. *ApJ*, 613:424–447.
- Guzman, M., McKay, C. P., Quinn, R. C., Szopa, C., Davila, A. F., Navarro-González, R., & Freissinet, C. (2018). Identification of Chlorobenzene in the Viking Gas Chromatograph-Mass Spectrometer Data Sets: Reanalysis of Viking Mission Data Consistent With Aromatic Organic Compounds on Mars. *Journal of Geophysical Research (Planets)*, 123:1674–1683.
- Hähner, G. (2006). Near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids. *Chem. Soc. Rev.*, 35:1244–1255.
- Joblin, C. & Tielens, A. G. G. M., editors (2011). *PAHs and the Universe: A Symposium to Celebrate the 25th Anniversary of the PAH Hypothesis*, volume 46 of *EAS Publications Series*.
- Jørgensen, J. K., Favre, C., Bisschop, S. E., Bourke, T. L., van Dishoeck, E. F., & Schmalzl, M. (2012). Detection of the Simplest Sugar, Glycolaldehyde, in a Solar-type Protostar with ALMA. *ApJ*, 757:L4.
- Jørgensen, J. K., van der Wiel, M. H. D., Coutens, A., Lykke, J. M., Müller, H. S. P., van Dishoeck, E. F., Calcutt, H., Bjerkeli, P., Bourke, T. L., Drozdovskaya, M. N., Favre, C., Fayolle, E. C., Garrod, R. T., Jacobsen, S. K., Öberg, K. I., Persson, M. V., & Wampfler, S. F. (2016). The ALMA Protostellar Interferometric Line Survey (PILS). First results from an unbiased submillimeter wavelength line survey of the Class 0 protostellar binary IRAS 16293-2422 with ALMA. *A&A*, 595:A117.
- Kama, M., Caux, E., López-Sepulcre, A., Wakelam, V., Dominik, C., Ceccarelli, C., Lanza, M., Lique, F., Ochsendorf, B. B., Lis, D. C., Caballero, R. N., & Tielens,

- A. G. G. M. (2015). Depletion of chlorine into HCl ice in a protostellar core. The CHESS spectral survey of OMC-2 FIR 4. *A&A*, 574:A107.
- Kisiel, Z. (1990). The millimeter-wave rotational spectrum of chlorobenzene: Analysis of centrifugal distortion and of conditions for oblate-type bandhead formation. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 144:381–388.
- Klán, P., Ansorgová, A., Favero, D. D., & Holoubek, I. (2000). Photochemistry of chlorobenzene in ice. *Tetrahedron Lett.*, 41(40):7785 – 7789.
- Laffon, C., Lasne, J., Bournel, F., Schulte, K., Lacombe, S., & Parent, P. (2010). Photochemistry of carbon monoxide and methanol in water and nitric acid hydrate ices: A NEXAFS study. *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)*, 12:10865.
- Lattelais, M., Risset, O., Pilme, J., Pauzat, F., Ellinger, Y., Sirotti, F., Silly, M., Parent, P., & Laffon, C. (2011). The survival of glycine in interstellar ices: A coupled investigation using nexafs experiments and theoretical calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 111(6):1163–1171.
- Lis, D. C., Pearson, J. C., Neufeld, D. A., Schilke, P., Müller, H. S. P., Gupta, H., Bell, T. A., Comito, C., Phillips, T. G., Bergin, E. A., Ceccarelli, C., Goldsmith, P. F., Blake, G. A., Bacmann, A., Baudry, A., Benedettini, M., Benz, A., Black, J., Boogert, A., Bottinelli, S., Cabrit, S., Caselli, P., Castets, A., Caux, E., Cernicharo, J., Codella, C., Coutens, A., Crimier, N., Crockett, N. R., Daniel, F., Demyk, K., Dominic, C., Dubernet, M.-L., Emprechtinger, M., Encrenaz, P., Falgarone, E., Fuente, A., Gerin, M., Giesen, T. F., Goicoechea, J. R., Helmich, F., Hennebelle, P., Henning, T., Herbst, E., Hily-Blant, P., Hjalmarson, Å., Hollenbach, D., Jack, T., Joblin, C., Johnstone, D., Kahane, C., Kama, M., Kaufman, M., Klotz, A., Langer, W. D., Larsson, B., Le Bourlot, J., Lefloch, B., Le Petit, F., Li, D., Liseau, R., Lord, S. D., Lorenzani, A., Maret, S., Martin, P. G., Melnick, G. J., Menten, K. M., Morris, P., Murphy, J. A., Nagy, Z., Nisini, B., Ossenkopf, V., Pacheco, S., Pagani, L., Parise, B., Pérault, M., Plume, R., Qin, S.-L., Roueff, E., Salez, M., Sandqvist, A., Saraceno, P., Schlemmer, S., Schuster, K., Snell, R., Stutzki, J., Tielens, A., Trapé, N., van der Tak, F. F. S., van der Wiel, M. H. D., van Dishoeck, E., Vastel, C., Viti, S., Wakelam, V., Walters,

- A., Wang, S., Wyrowski, F., Yorke, H. W., Yu, S., Zmuidzinas, J., Delorme, Y., Desbat, J.-P., Güsten, R., Krieg, J.-M., & Delforge, B. (2010). Herschel/HIFI discovery of interstellar chloronium (H_2Cl^+). *A&A*, 521:L9.
- Looney, L. W., Mundy, L. G., & Welch, W. J. (2000). Unveiling the Circumstellar Envelope and Disk: A Subarcsecond Survey of Circumstellar Structures. *ApJ*, 529(1):477–498.
- Maeder, A. (2009). *Physics, Formation and Evolution of Rotating Stars*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Martins, Z., Modica, P., Zanda, B., & D'Hendecourt, L. L. S. (2015). The amino acid and hydrocarbon contents of the Paris meteorite: Insights into the most primitive CM chondrite. *Meteoritics and Planetary Science*, 50:926–943.
- McGuire, B. A. (2018). 2018 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules. *ApJS*, 239:17.
- McGuire, B. A., Burkhardt, A. M., Kalenskii, S., Shingledecker, C. N., Remijan, A. J., Herbst, E., & McCarthy, M. C. (2018). Detection of the aromatic molecule benzonitrile ($c-c_6h_5cn$) in the interstellar medium. *Science*, 359(6372):202–205.
- Mendoza, E. (2014). *Estudo Experimental e Observacional de Moléculas Prebióticas em Ambientes Circunstelares. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Observatório do Valongo, Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Astronomia*. PhD thesis, Observatório do Valongo/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro RJ.
- Mendoza, E., Almeida, G. C., Andrade, D. P. P., Luna, H., Wolff, W., Rocco, M. L. M., & Boechat-Roberty, H. M. (2013). X-ray photodesorption and proton destruction in protoplanetary discs: pyrimidine. *MNRAS*, 433:3440–3452.
- Monfredini, T., Fantuzzi, F., Nascimento, M. A. C., Wolff, W., & Boechat-Roberty, H. M. (2016). Single and Double Photoionization and Photodissociation of Toluene by Soft X-Rays in a Circumstellar Environment. *ApJ*, 821:4.

- Murai, M., Nakayama, H., & Ishii, K. (2002). Crystallization and glass transition of chlorobenzene/toluene binary amorphous systems. *J Therm. Anal. Calorim.*, 69(3):953–959.
- Newville, M. (2004). Fundamentals of xafs. Disponível em http://xafs.org/Tutorials?action=AttachFile&do=get&target=Newville_xas_fundamentals.pdf (06/12/18).
- Oberg, K. I. (2016). Photochemistry and astrochemistry: photochemical pathways to interstellar complex organic molecules. *arXiv e-prints*.
- Parent, P., Laffon, C., Bournel, F., Lasne, J., & Lacombe, S. (2011a). NEXAFS : a unique tool to follow the photochemistry of small organic molecules in condensed water. In *Journal of Physics Conference Series*, volume 261 of *Journal of Physics Conference Series*, page 012008.
- Parent, P., Lasne, J., Marcotte, G., & Laffon, C. (2011b). HCl adsorption on ice at low temperature: a combined X-ray absorption, photoemission and infrared study. *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)*, 13:7142.
- Pernet, A., Pilmé, J., Pauzat, F., Ellinger, Y., Sirotti, F., Silly, M., Parent, P., & Laffon, C. (2013). Possible survival of simple amino acids to X-ray irradiation in ice: the case of glycine. *A&A*, 552:A100.
- Pineda, J. E., Maury, A. J., Fuller, G. A., Testi, L., García-Appadoo, D., Peck, A. B., Villard, E., Corder, S. A., van Kempen, T. A., Turner, J. L., Tachihara, K., & Dent, W. (2012). The first ALMA view of IRAS 16293-2422. Direct detection of infall onto source B and high-resolution kinematics of source A. *A&A*, 544:L7.
- Qi, C., Öberg, K. I., Wilner, D. J., D'Alessio, P., Bergin, E., Andrews, S. M., Blake, G. A., Hogerheijde, M. R., & van Dishoeck, E. F. (2013). Imaging of the CO Snow Line in a Solar Nebula Analog. *Science*, 341:630–632.
- Quitián-Lara, H. M., Fantuzzi, F., Nascimento, M. A. C., Wolff, W., & Boechat-Roberty, H. M. (2018). Hydrogenated Benzene in Circumstellar Environments: Insights into the Photostability of Super-hydrogenated PAHs. *ApJ*, 854:61.

- Ravel, B. & Newville, M. (2005). *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. *J. of Synchrotron Radiat.*, 12(4):537–541.
- Robrade, J. & Schmitt, J. H. M. M. (2006). XMM-Newton X-ray spectroscopy of classical T Tauri stars. *A&A*, 449:737–747.
- Rocco, M. L. M. & Schlindwein, W. S. (1992). Aplicação da luz síncrotron à química de superfícies e de polímeros. *Química Nova*, 15(4):342–347.
- Schaveling, M. (2016). The formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in space. Master's thesis, Universiteit van Amsterdam, Amsterdam, Netherlands.
- Schlemmer, S., Mutschke, H., Giesen, T., & Jäger, C. (2014). *Laboratory Astrochemistry: From Molecules through Nanoparticles to Grains*. Wiley-VCH.
- Schnohr, C. S. & Ridgway, M. (2015). *X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Schöier, F. L., Jørgensen, J. K., van Dishoeck, E. F., & Blake, G. A. (2002). Does IRAS 16293-2422 have a hot core? Chemical inventory and abundance changes in its protostellar environment. *A&A*, 390:1001–1021.
- Schöier, F. L., Jørgensen, J. K., van Dishoeck, E. F., & Blake, G. A. (2004). On the origin of H₂CO abundance enhancements in low-mass protostars. *A&A*, 418:185–202.
- Schöler, H. F., Nkusi, G., Niedan, V. W., Müller, G., & Spitthoff, B. (2005). Screening of organic halogens and identification of chlorinated benzoic acids in carbonaceous meteorites. *Chemosphere*, 60:1505–1512.
- Shukla, B. & Koshi, M. (2010). A highly efficient growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:2427–2437.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2015). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley.
- Simões, G. (2013). *Modificação Estrutural de Biomoléculas Sulfuradas Utilizando Feixe de Elétrons e Caracterização Espectroscópica da Região de Raios X*. Theses, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- Sokolov, O., Hurley, M. D., Wallington, T. J., Kaiser, E. W., Platz, J., Nielsen, O. J., Berho, F., Rayez, M.-T., & Lesclaux, R. (1998). Kinetics and Mechanism of the Gas-Phase Reaction of Cl Atoms with Benzene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(52):10671–10681.
- Stäuber, P., Benz, A. O., Jørgensen, J. K., van Dishoeck, E. F., Doty, S. D., & van der Tak, F. F. S. (2007). Tracing high energy radiation with molecular lines near deeply embedded protostars. *A&A*, 466:977–988.
- Studier, M. H., Hayatsu, R., & Anders, E. (1965). Organic compounds in carbonaceous chondrites. *Science*, 149(3691):1455–1459.
- Stöhr, J. (1992). *NEXAFS Spectroscopy*. Springer Series in Surface Science. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Tielens, A. G. G. M. (2013). The molecular universe. *Reviews of Modern Physics*, 85:1021–1081.
- van Dishoeck, E. F., Blake, G. A., Jansen, D. J., & Groesbeck, T. D. (1995). Molecular Abundances and Low-Mass Star Formation. II. Organic and Deuterated Species toward IRAS 16293-2422. *ApJ*, 447:760.
- Walsh, C., Millar, T. J., & Nomura, H. (2010). Chemical Processes in Protoplanetary Disks. *ApJ*, 722:1607–1623.
- Zeng, S., Quénard, D., Jiménez-Serra, I., Martín-Pintado, J., Rivilla, V. M., Testi, L., & Martín-Doménech, R. (2019). First detection of the pre-biotic molecule glycolonitrile (HOCH_2CN) in the interstellar medium. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, 484(1):L43–L48.