

Fotoquímica de Hidrocarbonetos Policíclicos em gelos de água cósmica

Ana L. F. de Barros

Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca

Resumo

Este trabalho engloba o estudo da fotoquímica de moléculas que possuem um grande número de carbonos e hidrogênios (C_nH_m), conhecidas como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). Apresentaremos os resultados obtidos irradiando com ultravioleta (UV), em misturas de gelos, a baixas temperaturas, da ordem de 15K, da molécula de coronene ($C_{24}H_{12}$) com água (H_2O), em diferentes concentrações de Cor: H_2O de (1:50), (1:150), (1:200), (1:300) e (1:400), utilizando a técnica de espectroscopia de Transformada de Fourier de Infravermelho (FTIR). Verificamos que os PAHs e seus fotoprodutos em água, PAH: H_2O , induzidos por irradiação UV, têm assinaturas espectroscópicas de infravermelho médio na região de 5–8 μm contribuindo para os componentes do gelo interestelar descritos como C1–C5. Nossos resultados sugerem que PAHs oxigenados e hidrogenados ricos em água podem estar em regiões do meio interestelar importantes.

Abstract

This work encompasses the study of the photochemistry of molecules that have a large number of carbons and hydrogens (C_nH_m), known as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). We will present the results obtained by irradiating with ultraviolet (UV), ice mixtures, at low temperatures, of the order of 15K, of the coronene molecule ($C_{24}H_{12}$) with water (H_2O), in different concentrations of Cor: H_2O of (1:50), (1:150), (1:200), (1:300) and (1:400), using the technique Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. We find that PAHs and their photoproducts in water, PAH: H_2O , induced by UV irradiation, have mid-infrared spectroscopic signatures in the 5–8 μm region contributing to the interstellar ice components described as C1–C5. Our results suggest that water-rich oxygenated and hydrogenated PAHs may be in important regions of the interstellar medium.

Palavras-chave: astrofísica, química, meio interestelar

Keywords: astrophysics, chemistry, interstellar medium

DOI: [10.47456/Cad.Astro.v5nEspecial.44963](https://doi.org/10.47456/Cad.Astro.v5nEspecial.44963)

1 Introdução

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) são um conjunto de moléculas contendo carbono mais abundantes no espaço interestelar médio (ISM). Além disso, evidências diretas e implícitas para a sua existência no sistema solar foi relatado em núcleos de cometas, satélites gelados e anéis planetários externos [1]. Muitos espectros observados, mostram que a emissão de infravermelho (IR) das moléculas de PAH é encontrada em todas as fases do ISM, na nossa e em outras galáxias [2]. A onipresença dos recursos de emissão de PAH no IR, em tão diversos ambientes, implica na existência das mesmas moléculas em nuvens densas. Nessas nuvens densas, as moléculas de PAH podem condensar na fase sólida ou serem incorporadas em mantos formados por grãos de gelo como “moléculas hóspedes”,

como é o caso de outras moléculas interestelares [2]. As bandas moleculares de PAHs em nuvens densas seriam detectados por suas características de absorção, como é o caso de outros mantos de gelo. De fato, para os modos de alongamento C-H aromáticos, cerca de 3,25 μm foram detectados, em absorção de infravermelho, para várias linhas de visão [2]. Além disso, acredita-se que os PAHs contribuem para os recursos de absorção combinados no 5-8 μm região no espectro de objetos estelares jovens [1, 3].

[4] foram os primeiros a identificar provisoriamente fotoprodutos de coronene contendo oxigênio em experimentos de coronene:água em um estudo de infravermelho médio (MIR) (4000–600 cm^{-1}). Eles seguiram a da fotoquímica de moléculas complexas, como coronene:água isolados em uma matriz de argônio utilizando espectroscopia FTIR mostrou

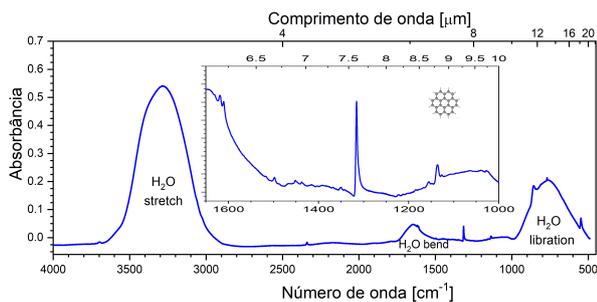


Figura 1: Espectros de absorção FTIR não irradiados ($4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$) de Cor:H₂O (1:50) a 15 K. A inserção na figura mostra um zoom do espectro na faixa de $1650 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Os modos atribuídos à água são rotulados no espectro como OH *stretch*, *libration* e *bend* [3]

que coronene reage com a água e, após a irradiação, produz fotoprodutos coronene oxigenados (vide um exemplo de espectro de absorção não irradiado em Fig. 1). Recentemente, estudos espectroscópicos UV-Visível de coronene em gelo de água por [1] mostraram que a eficiência de ionização do coronene é dependente da concentração. As eficiências de ionização são superiores a 60% em baixa concentração de coronene (Cor:H₂O (1:10.000)), caindo para cerca de 15% em concentração coronene (Cor:H₂O(1:1000)), resultados estes comprovados nesse trabalho. Neste trabalho, estendemos os estudos MIR ($6500-450 \text{ cm}^{-1}$) de coronene irradiado por UV (C₂₄H₁₂) em misturas de água (H₂O) congeladas a 15 K seguindo a mesma abordagem dos trabalhos de [1] e [5]. Caracterizamos o efeito de concentração de PAH nas forças da banda, acompanhando a evolução das bandas de infravermelho dos fotoprodutos identificados em função da tempo de irradiação, bem como a taxa de degradação da molécula de coronene. Finalmente, discutimos a possível contribuição da PAH e fotoprodutos aos espectros de nuvens densas.

2 Procedimento experimental

As técnicas de irradiação UV usadas neste estudo foram bem descrito nos trabalhos [1]. As misturas de gelos foram preparados por co-deposição de vapor de coronene com H₂O em uma janela de CsI resfriada a 15 K e suspensa em alto vácuo câmara ($P \sim 10^{-8} \text{ Torr}$). O vapor da amostra de coronene (C₂₄H₁₂), de alta pureza (Aldrich, 99%), foi admitida através de um tudo adjacente para deposição na janela CsI. Para preparar as diferentes concentrações

de água, a temperatura de deposição da coronene foi mantida constante, em em torno de 186°C , variando o fluxo de vapor de água. A mistura C₂₄H₁₂:H₂O depositada foi irradiada por UV fótons usando uma lâmpada de descarga de micro-ondas de H₂ fluindo com gás H₂ a uma pressão dinâmica de 150 mTorr. O espectro de tal lâmpada inclui o Lyman combinado de $121,6 \text{ nm}$ ($10,6 \text{ eV}$) e bandas de emissão de hidrogênio molecular de 160 nm ($7,8 \text{ eV}$). A radiação VUV da lâmpada entra na câmara de amostra através de uma janela MgF₂. Os espectros FTIR de 6500 a 450 cm^{-1} foram medidos com um espectrômetro Biorad Excalibur FTS 4000 FTIR equipado com um divisor de feixe KBr e um detector MCT refrigerado a N₂ líquido. Os espectros fotolisados com luz VUV foram coletados após 2, 4, 8, 16, 32 e 60 minutos de irradiação. Os espectros de infravermelho médio foram obtidos após cada evento de fotólise e comparado com o não fotolisado espectro para identificar alterações. A Fig. 2 mostra o espectro não irradiado a mistura com a mínima quantidade de água na amostra: Cor:H₂O=1:50.

3 Resultados e discussões

3.1 Decaimento das moléculas precursoras: coronene e água

Os experimentos de fotólise da razão Cor:H₂O foram realizados para um proporções Cor:H₂O de 1:50, 1:150, 1:200, 1:300 e 1:400. Integrado as áreas das bandas de coronene neutras, ou seja, nos números de onda: $858,1$, $1137,3$, $1317,3$ e $1603,0 \text{ cm}^{-1}$, Fig.2, verifica-se que a perda da coronene é muito mais eficiente em concentrações mais baixas de molécula. Na concentração mais alta de coronene (Cor:H₂O:1:50) apenas cerca de 20% do coronene neutro é esgotado a 30 minutos, enquanto que em concentrações mais baixas (Cor:H₂O=1:400), quase 60% do coronene neutro se foi pelo mesmo tempo de fotólise.

[5] e [6] propuseram que os processos para o decaimento do PAH podem ser regidos pela recombinação com elétrons aprisionados, um processo que será dependente da temperatura.

3.2 Formação dos fotoprodutos

Para caracterizar os fotoprodutos produzidos em nosso experimentos, calculamos teoricamente os es-

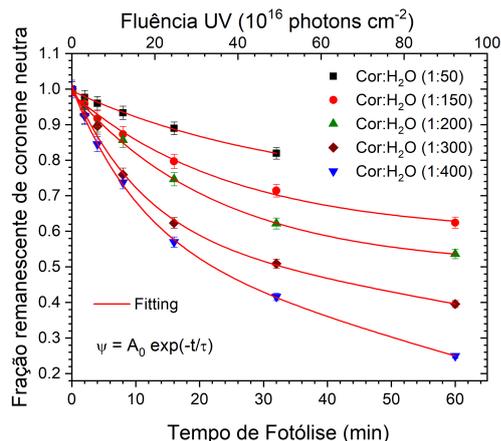


Figura 2: Decaimento neutro da coronene em função do tempo de fotólise (fluência VUV) em concentrações (Cor:H₂O) em (1:50), (1:100), (1:200), (1:300) e (1:400) a 15 K. Erros conservadores são $\pm 3\%$, respectivamente, do valor inicial do depósito espécies neutras. Ajusta-se aos dados com base na soma de uma exponencial decrescente.

pectros de infravermelho de todos os isômeros possíveis de hidroxí, keto e coroneno protonado, e os espectros do coronene cátion e o ânion. Os melhores ajustes entre os nossos espectros computados e os experimentais foram obtidos para as moléculas mostradas na Fig. 3.

Desta forma, foi possível derivar a primeira ordem estimativa da fração de coroneno neutro que é convertida em espécies de fotoprodutos, que foram tratados individualmente.

Na concentração Cor:H₂O (1:400) à 60 minutos de de tempo de fotólise, estimamos que $\sim 86\%$ da coronene neutra seja convertida em fotoprodutos (ver Figura 3). Dessa fração de 86% neutros, cerca de 38% é convertida em cátions, 7% é convertido em coronene protonado, 16% em 1,7-diidroxicoronene, 13% para 1,6-diidroxicoronene, 1,2% ito 1,7-coroquinona, cerca de 1% a 1,6-coroquinona, e $\sim 11\%$ em outras espécies como CO₂, CO e H₂CO (não mostrado na Fig. 3).

4 Implicações astrofísicas

Comparando as bandas de fotoprodutos PAH com os componentes interestelares residuais, a Fig. 4 suporta a sugestão de que os PAHs e seus fotoprodutos presos em gelos interestelares devem ser considerados como possíveis contribuintes para os componentes descritas por [2]. A discussão da Fig. 4 é semelhante àquela dada em [1]. Ao longo desta discussão,

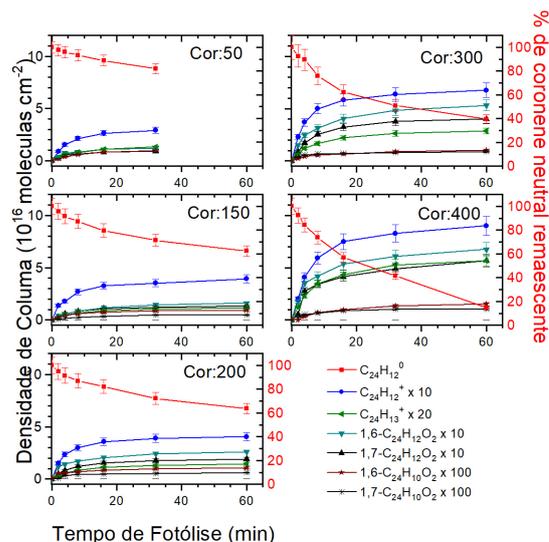


Figura 3: Evolução de C₂₄H₁₂⁰, C₂₄H₁₂⁺, C₂₄H₁₃⁺, 1,6- e 1,7-C₂₄H₁₂O₂ e 1,6-, 1,7-C₂₄H₁₀O₂ produtos fotográficos para todos os Cor:H₂O gelo concentrações a 15 K em função do tempo de fotólise. O erro relativo das bandas foi estimado em $\pm 3\%$ do quantidade depositada de coronene neutro e, assim, a forma da curva de dependência do tempo está bem definida.

tenha em mente a resolução espectral de *Spitzer's*, juntamente com a banda alargamento e mistura inerentes a uma mistura de PAHs e seus fotoprodutos presos em gelos ricos em água produziram muito feições amplas e ligeiramente estruturadas.

A região de 5,5 a 6,5 μm do espectro residual de W33A é dominado pelos componentes C1, C2 e a seção mais forte de C5. Como mencionado anteriormente, bandas entre aproximadamente 5,8 e 5,3 μm caem na região característica do carbonil muito forte ($>\text{C}=\text{O}$), com C1 razoavelmente bem representado e sobrepondo $>\text{C}=\text{O}$ estendendo bandas de gelo HCOOH e H₂CO ([2]). O alongamento $>\text{C}=\text{O}$ esta situado entre aproximadamente 5,5 e 6,25 μm (1740 e 1600 cm^{-1}) para essas espécies e, como acontece com a maioria das carbonilas, o $>\text{C}=\text{O}$ elásticos de alongamento são de longe os mais fortes. Assim, a sugestão de que um mistura de cetonas aromáticas e quinonas contribuem para o porção dominante de 5,5 a 6,5 μm do componente C5 parece ser razoável.

Pode ser observado na Figura 4, que as cetonas (R-C=O) dominam a região entre 5,8 a 6,2 μm correspondendo aos componentes C1 e C2. Os cátions (R⁺ e R-H⁺) são mais abundantes na parte de C2, C3 e C4 (6,2 a 7 μm) e os álcoois (R-OH) dominam o C2 (6 a 6,2 μm). Uma leitura mais aprofundada da Figura 4 mostra que a componente do C2, que se es-

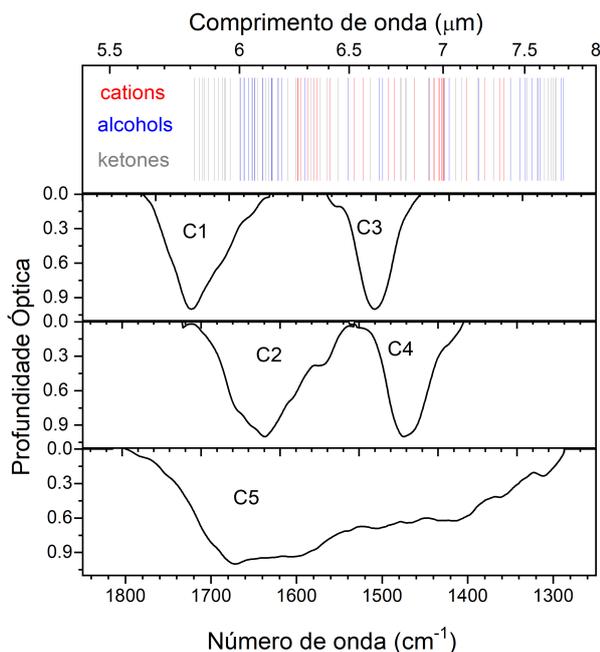


Figura 4: Painel superior: posições de banda computadas DFT para o cátion (R^+ , $R-H^+$), álcool ($R-OH$) e cetona ($R-C=O$) formas de os PAHs aqui considerados, a saber: R = antraceno, R = pireno, R = benzo[ghi]perileno, e R = coroneno. Bandas com previsão forças superiores a $\sim 30 \text{ km mol}^{-1}$ são mostradas. Mais baixo Painéis: Os componentes C1 a C5 associados a gelos em ambientes densos nuvens e regiões formadoras de estrelas descritas por [2].

tende de cerca de 5,8 a 6,5 μm , corresponde para a região com maior densidade de bandas de fotoprodutos de PAH. Essas bandas se originam principalmente no trecho CC aromático do PAH em todos esses diferentes PAHs. Como essa densidade de bandas é produzida por apenas quatro PAHs e seus fotoprodutos enquanto gelos interestelares provavelmente contém muito mais PAHs, é razoável atribuir o sobreposto da componente C2 a estas bandas. Para maiores detalhes sobre detalhamento das bandas e contexto da hipótese/modelo dos PAHs pode ser encontrado em [1].

5 Conclusões

Foram verificados como fotoprodutos da mistura: a coronene cátion ($C_{24}H_{12}^+$), a coronene protonado ($C_{24}H_{13}^+$), a hidroxi- ($C_{24}H_{12}O_2$), ketone- ($C_{24}H_{10}O_2$) coronene, além de CO , CO_2 e H_2CO . Este trabalho é o primeiro estudo IR detalhado do efeito de diferentes concentrações de coronene em sua eficiência de ionização dos gelos de H_2O e seus

fotoprodutos formados. Há um link claro entre a concentração de coroneno e o rendimento do fotoproduto e, portanto, por implicação, com os tipos de fotoprodutos coronene presentes no gelo que estão disponíveis para reações subsequentes e processos.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado na NASA com auxílio as agências brasileiras CAPES (BEX 5383/15-3) CNPq (307418/2021-9) e FAPERJ (E-26/210.965/2021, E-26/210.801/2021, E-26/245.307/2019, E-26/202.549/2019 e E-26/200.320/2023).

Sobre a autora

Ana Lucia Barros (ana.barros@cefet-rj.br) é atualmente Professora Titular do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET-RJ (2006-). Tenho experiência nas seguintes áreas da Física: (i) Fenomenologia em Física de Altas Energias de Partículas, (ii) Óptica Não Linear e (iii) Física Atômica colisão e fragmentação de moléculas-UFRJ, espectrometria de massa e física de superfícies na PUC-Rio, colisões de íons pesados em GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds), Caen, França e fótons no Centro de Pesquisa AMES da NASA. No CEFET/RJ. Sou coordenador do Doutorado em Óptica e Instrumentação Aplicada (PPGIO) - associação CEFET/RJ e UFF. Fundadora e coordenadora do Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA) do CEFET desde 2006. Atualmente Bolsista 1-C do CNPq (307418/2021-9) e Cientista do Estado do Rio de Janeiro - FAPERJ (Edital: E-26/200.320/2023).

Referências

- [1] A. M. Cook et al., *Photochemistry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Cosmic Water Ice: The Role of PAH Ionization and Concentration*, *The Astrophysical Journal* **799**(1), 14 (2015).
- [2] A. C. A. Boogert, P. A. Gerakines e D. C. B. Whittet, *Observations of the icy universe.*, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **53**, 541 (2015). [ArXiv:1501.05317](https://arxiv.org/abs/1501.05317).

- [3] A. L. F. de Barros et al., *Photochemistry of Coronene in Cosmic Water Ice Analogs at Different Concentrations*, *Astrophysical Journal* **848**(2), 112 (2017).
- [4] Z. Guennoun, C. Aupetit e J. Mascetti, *Photochemistry of coronene with water at 10 K: first tentative identification by infrared spectroscopy of oxygen containing coronene products*, *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)* **13**(16), 7340 (2011).
- [5] J. Bouwman et al., *Photochemistry of the PAH pyrene in water ice: the case for ion-mediated solid-state astrochemistry*, *Astronomy and Astrophysics* **511**, A33 (2010). [ArXiv:0911.1750](https://arxiv.org/abs/0911.1750).
- [6] M. S. Gudipati e L. J. Allamandola, *Facile Generation and Storage of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Ions in Astrophysical Ices*, *Astrophysical Journal Letters* **596**(2), L195 (2003).