

Universidade Federal do Rio Grande  
Instituto de Matemática, Estatística e Física  
Programa de Pós-Graduação em Física

William da Silva Chaves

**Modelagem Computacional de Moléculas  
orgânicas em Galáxias Ativas: os casos do  
Naftaleno, Pireno e Coroneno**

Rio Grande

2023



William da Silva Chaves

# Modelagem Computacional de Moléculas orgânicas em Galáxias Ativas: os casos do Naftaleno, Pireno e Coroneno

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Matemática, Estatística e Física da Universidade Federal do Rio Grande - FURG, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Astrofísica

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Dinalva A. Sales

Rio Grande

2023



## Ficha Catalográfica

C512m Chaves, William da Silva.

Modelagem Computacional de moléculas orgânicas em  
Galáxias Ativas: os casos do Naftaleno, Pireno e Coroneno / William  
da Silva Chaves. – 2023.

82 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande –  
FURG, Programa de Pós-Graduação em Física, Rio Grande/RS,  
2023.

Orientadora: Dra. Dinalva Aires Sales.

1. Galáxias ativas 2. PAHs 3. Modelagem Computacional

I. Sales, Dinalva Aires II. Título.

CDU 004:53

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

# Modelagem Computacional de Moléculas orgânicas em Galáxias Ativas: os casos do Naftaleno, Pireno e Coroneno

William da Silva Chaves

Orientadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dinalva Aires de Sales

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física no Curso de Mestrado em Física, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada por:

DINALVA AIRES DE SALES:31681519801  
Assinado de forma digital por DINALVA AIRES DE SALES:31681519801  
Dados: 2023.02.28 18:07:21 -03'00'

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dinalva Aires de Sales



Documento assinado digitalmente  
FABRICIO FERRARI  
Data: 28/02/2023 18:10:18-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

Prof. Dr. Fabrício Ferrari



Documento assinado digitalmente  
FERNANDO NESPOLI NASSAR PANSINI  
Data: 25/05/2023 14:45:33-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Fernando Néspoli Nassar Pansini

Rio Grande  
Fevereiro de 2023

*“Aos esfarrapados do mundo e aos que neles se descobrem e, assim descobrindo-se,  
com eles sofrem, mas, sobretudo, com eles LUTAM.” (Paulo Freire)*



# Agradecimentos

Primeiramente a Deus por ter me dado força, foco e fé. Agradeço a minha orientadora Profa. Dra. Dinalva A. de Sales pela orientação e para os professores que aceitaram ser da Banca da minha dissertação. Agradeço aos meus amigos pela compreensão do meu afastamento temporário, por terem suportado meu humor constantemente modificado, aos meus colegas e amigos pesquisadores (Roseane, Wagner, Douglas, Lucas) Em especial para minha Mãe Dalva da Silva Chaves e meu Pai Elpídio da Silva Chaves.

À PROPESP e CAPES, pelo apoio financeiro.

Às Instituições e aos professores do programa PPG Física



*“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender.”*

Marie Curie

*“Em algum lugar, alguma coisa incrível está esperando para ser descoberta”*

Carl Sagan



# Resumo

Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs) são moléculas orgânicas que compõem cerca de 20% do carbono presente no meio interestelar e na poeira de galáxias. O presente trabalho investiga a presença de três moléculas orgânicas de PAHs (naftaleno, pireno e coroneno), no estado neutro e ionizado, em galáxias ativas com fonte de ionização térmica (Starburst) e não-térmico (Seyferts). Foi utilizado modelagem computacional através do formalismo da teoria funcional GGA (DFT -GGA) com o funcional B3LYB, no qual a DFT objetiva derivar as propriedades de um sistema multieletrônico em termos da densidade eletrônica. Além disso, a comparação das bandas modeladas de PAHs presentes no infravermelho médio foram comparadas com dados observados com o telescópio espacial Spitzer das galáxias Starburst (NGC 1614), Seyfert I (NGC 4051) e Seyfert II (Mrk 1066). Esse estudo mostra que as bandas vibracionais características das moléculas de PAHs neutros são diferentes dos PAHs ionizados, onde, as principais diferenças vistas são: (i) naftaleno nas bandas  $7,6\mu\text{m}$ ,  $8,6\mu\text{m}$  e  $7,6\mu\text{m}$ ; (ii) pireno nas bandas  $12,1\mu\text{m}$  e  $14,5\mu\text{m}$  e (iii) coroneno na banda  $11,6\mu\text{m}$ . Também foi possível inferir a presença dessas moléculas de PAHs nos espectros das galáxias Seyfert I, II e Starburst.



# Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are organic molecules that make up approximately 20% of the carbon that exists in interstellar space and galaxy dust. This paper investigates the presence of three organic molecules of PAHs (naphthalene, pyrene and coronene), in neutral and ionized states, in active galaxies with thermic ionization sources (Starburst), as well as non-thermic (Seyferts), through computing modeling, and under the formalism of theory GGA (DFT-GGA), with the B3LYB functional, in which DFT sought to derive the properties of a multi-electron system in terms of electronic density. In addition, the comparison of the modeled bands of PAHs present in the mid-infrared were compared with data observed by the Spitzer Space Telescope of the galaxies Starburst (NGC 1614), Seyfert I (NGC 4051) and Seyfert II (Mrk 1066). This study then shows that the vibrational bands typical of neutral PAHs molecules are different to those of ionized PAHs, with the main divergencies being: naphthalene in the  $7.6\mu\text{m}$ ,  $8.6\mu\text{m}$  and  $7.6\mu\text{m}$  bands; (ii) pyrene in the  $12.1\mu\text{m}$  and  $14.5\mu\text{m}$  bands and (iii) coronene in the  $11.6\mu\text{m}$  band. It was also possible to infer the presence of these PAH molecules in the spectra of galaxies Seyfert I, II and Starburst.



# Lista de Figuras

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 | Classificação morfológica de Hubble ('tunefork' ou diapásão). As galáxias à esquerda do diagrama são chamadas 'precoces' (early-type) e a direita, 'tardia' (late-type). Fonte: European Southern Observatory (2023). . . . .                                                                                                               | 24 |
| 1.2 | Contínuo típico de AGNs. Os traços contínuo e tracejado representam as "radio-louds" e as "radio-quiets", respectivamente. Em pontilhado, o contínuo típico de uma galáxia normal (tipo Sbc). Fonte: Gastão (2022) .                                                                                                                        | 26 |
| 1.3 | Família de Núcleos Galácticos Ativos. Esta imagem foi retirada da disciplina da USP com base no livro "Galaxy Formation and Evolution". . . . .                                                                                                                                                                                             | 28 |
| 1.4 | Relação da intensidade em função do comprimento de onda para galáxias típicas Sy I representada pelo espectro da galáxia NGC 5141 Sy II representada pelo espectro da galáxia 4941. Fonte: Bill Kell - Last updates: November 2002 . . . . .                                                                                                | 29 |
| 1.5 | Esquema representativo do MU de AGN. No centro está SMBH, em vermelho está o disco de acreção, na parte amarela são os jatos, a NLR esta representado pelos pontos em azul escuro, a região em torno do disco é a BLR e o toro molecular é representado pelas regiões em cinza em ambos os lados da imagem. (Fonte: Sales (2012)) . . . . . | 30 |
| 1.6 | Espectro artificial de um Quasar . Para comprimentos de onda inferiores a $\lambda = 912\text{\AA}$ (limite de Lyman), a absorção pelo H I praticamente impede a observação do espectro. Dados tirados de Vanden Berk et al. (2001). . . .                                                                                                  | 31 |
| 1.7 | Estrutura molecular de algumas moléculas de PAHs. Os PAHs pericondensados estão à esquerda e os PAHs Catacondensado estão à direita. Fonte: Tielens (2005). . . . .                                                                                                                                                                         | 32 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.8  | Diversos casos de PAH's. Nomes das estruturas: (1) Fenantreno, (2) Antraceno, (3) Pireno (5) Criseno, (6) Naftaceno, (7) Benzo[c]fenantreno, (8) Benzo[ghi]-fluoranteno, (9) Dibenzo[c,g]fenantreno, (10) Benzo[ghi]perileno, (11) Triplenileno, (12) Outrofenil, (13) m-Terfenil, (14) p-Terfenil, (15) Benzo[a]pireno, (16) Tetrabenzonaftaleno, (17) Fenantro[3,4-c]fenantreno, (18) coroneno . . . . .                                                                                                                                         | 33 |
| 1.9  | Detalhamento dos PAHs no banco de dados computacional por composição e número de átomos de carbono. Os PAHs "puros" contêm apenas carbono e hidrogênio; nitrogênio/oxigênio/magnésio/ferro referem-se a PAHs que também contêm esses elementos. As áreas hachuradas e hachuradas indicam adições e remoções entre as versões 1.10 e 2.00. Fonte: Boersma et al. (2014) . . . . .                                                                                                                                                                   | 35 |
| 1.10 | Detalhamento dos PAHs no banco de dados computacional por carga e número de átomos de carbono. As áreas hachuradas e hachuradas indicam adições e remoções entre as versões 1.10 e 2.00, respectivamente. Fonte: Boersma et al. (2014) . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 35 |
| 1.11 | Distribuição de carga e composição de PAH na versão 2.00 do banco de dados computacional em porcentagem. Nitrogênio refere-se a PAHs contendo um ou dois átomos de nitrogênio na estrutura hexagonal, "puro" refere-se a PAHs compostos apenas de carbono e hidrogênio, oxigênio refere-se a PAHs contendo um ou mais átomos de oxigênio, principalmente em grupos laterais, e Mg/Fe refere-se a PAHs contendo outros metais complexados à estrutura hexagonal, por exemplo, magnésio, ferro, entre outros. Fonte: Boersma et al. (2014) . . . . . | 36 |
| 1.12 | Captura de tela do site demonstrando a "janela de transição" para o coroneno PAH. Fonte: <a href="https://www.astrochemistry.org/">https://www.astrochemistry.org/</a> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 37 |
| 1.13 | Captura de tela do site demonstrando a "janela de transição" para o coroneno PAH. Fonte: <a href="https://www.astrochemistry.org/">https://www.astrochemistry.org/</a> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 37 |
| 1.14 | Captura de tela do site demonstrando a "janela de resultados" comparando o espectro medido em laboratório e o espectro calculado da teoria para o PAH coroneno. Fonte: <a href="https://www.astrochemistry.org/">https://www.astrochemistry.org/</a> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 38 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1  | Nesta impressão de artista do Telescópio Espacial Spitzer da NASA no espaço, o fundo é visto no infravermelho. Fonte: NASA/JPL-Caltech . . .                                                                                                                                                                                                | 41 |
| 2.2  | Espectros de 5–15 $\mu$ m dos modelos AGN, HII e PDR usados na decomposição espectral. O modelo de emissão de silicato usado no modelo alternativo de decomposição espectral para fontes de emissão de silicato também é mostrado. Fonte: Hernán-Caballero e Hatziminaoglou (2011) . . . . .                                                | 44 |
| 2.3  | A imagem da esquerda é o Espectro IRS médio de 16 galáxias Starbusrts e a direita é o objeto NGC1614, Starburst da amostra estudada. Fonte: o autor 2022. . . . .                                                                                                                                                                           | 44 |
| 2.4  | A imagem da esquerda é o Espectro IRS médio de 11 galáxias Sy I e a direita é o objeto NCG 4051, Sy I da amostra estudada. Fonte: o autor 2022. . .                                                                                                                                                                                         | 45 |
| 2.5  | A imagem da esquerda é o Espectro IRS médio de 52 galáxias Sy II e a direita é o objeto Mrk 1066, Sy II da amostra estudada. Fonte: o autor 2022.                                                                                                                                                                                           | 45 |
| 2.6  | Ajuste de linha espectral para NGC1614 utilizando o código pafitMCMC .                                                                                                                                                                                                                                                                      | 48 |
| 2.7  | Ajuste de linha espectral para Mrk1066 utilizando o código pahfitMCMC .                                                                                                                                                                                                                                                                     | 48 |
| 2.8  | Ajuste de linha espectral para Mrk1066 utilizando o código pahfitMCMC .                                                                                                                                                                                                                                                                     | 49 |
| 2.9  | Resultado da decomposição PAHFIT do objeto NGC 1614, NGC 4051 e Mrk 1066 de 5 a 35 $\mu$ m, a cor azul clara representa as linhas de emissão das bandas de PAHs. . . . .                                                                                                                                                                    | 50 |
| 2.10 | A imagem da esquerda é o Spline contínuo para um objeto com os platôs PAH da galáxia NGC 1614, a linha vermelha representa a decomposição spline do contínuo. Os pontos de dados são representados pelos pontos com as barras de erro verticais como incertezas.A imagem da direita é a Decomposição spline do contínuo da galáxia. . . . . | 51 |
| 2.11 | A imagem da esquerda é o Spline contínuo para um objeto com os platôs PAH da galáxia NGC 4051, a linha vermelha representa a decomposição spline do contínuo. Os pontos de dados são representados pelos pontos com as barras de erro verticais como incertezas.A imagem da direita é a Decomposição Spline do contínuo da galáxia. . . . . | 52 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.12 | A imagem da esquerda é o Spline contínuo para um objeto com os platôs PAH da galáxia Mrk 1066, a linha vermelha representa a decomposição spline do contínuo. Os pontos de dados são representados pelos pontos com as barras de erro verticais como incertezas. A imagem da direita é a Decomposição Spline do contínuo da galáxia. . . . . | 52 |
| 2.13 | Molécula de Naftaleno. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 56 |
| 2.14 | Molécula de Pireno. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 56 |
| 2.15 | Molécula de Coroneno. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 57 |
| 3.1  | A primeira imagem no canto superior esquerdo trata do espectro no IR do PAH Naftaleno, já no canto superior direito trata do espectro no IR do PAH Pireno a imagem abaixo trata do espectros no IR do PAH Coroneno, todos normalizado em $10.2\mu\text{m}$ . . . . .                                                                         | 60 |
| 3.2  | À direita modelagem computacional do Naftaleno usando o ORCA neutro (linha azul) e ionizado (à esquerda). As bandas espectrais de PAHs da galáxia Starburst NGC1614 está na cor vermelha em ambos gráficos para comparação. Espectros foram normalizados em $10.2\mu\text{m}$ . . . . .                                                      | 61 |
| 3.3  | O mesmo da figura 3.2 para a molécula Pireno. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 62 |
| 3.4  | O mesmo da figura 3.2 para a molécula Coroneno. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 62 |
| 3.5  | À direita modelagem computacional do Naftaleno usando o ORCA neutro (linha azul) e ionizado (à esquerda). As bandas espectrais de PAHs do objeto NGC4051 está na cor azul em ambos gráficos para comparação. Espectros foram normalizados em $10.2\mu\text{m}$ . . . . .                                                                     | 63 |
| 3.6  | O mesmo da figura 3.5 para a molécula Pireno. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 63 |
| 3.7  | O mesmo da figura 3.5 para a molécula Coroneno. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 63 |
| 3.8  | À direita modelagem computacional do Naftaleno usando o ORCA neutro (linha azul) e ionizado (à esquerda). As bandas espectrais de PAHs da galáxia Sy II Mrk 1066 está na cor vermelha em ambos gráficos para comparação. Espectros foram normalizados em $10.2\mu\text{m}$ . . . . .                                                         | 64 |
| 3.9  | O mesmo da figura 3.8 para a molécula Pireno. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 65 |
| 3.10 | O mesmo da figura 3.8 para a molécula Coroneno. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 65 |

# Lista de Tabelas

|     |                                                                                            |    |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 | Resumo das propriedades das galáxias da sequência de Hubble (Fonte: Kepler e Fátima, 2013) | 25 |
| 2.1 | Parâmetros ORCA                                                                            | 58 |



# Sumário

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introdução . . . . .                                                                 | 23 |
| 1.1 Galáxias com Núcleos Ativos . . . . .                                               | 25 |
| 1.1.1 Galáxias Seyfert . . . . .                                                        | 27 |
| 1.1.2 Quasares . . . . .                                                                | 30 |
| 1.1.3 Galáxias Starbust . . . . .                                                       | 31 |
| 1.2 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs) . . . . .                            | 32 |
| 1.2.1 Biblioteca espectral das moléculas de PAHs . . . . .                              | 33 |
| 1.3 Motivação e Objetivos . . . . .                                                     | 36 |
| 2. Metodologia . . . . .                                                                | 41 |
| 2.1 Características do Telescópio Espacial Spitzer . . . . .                            | 41 |
| 2.2 Observações e Caracterização da Amostra de Galáxias Ativas . . . . .                | 43 |
| 2.2.0.1 A Amostra de Galáxias Ativas . . . . .                                          | 45 |
| 2.3 Decomposição espectral das linhas iônicas e moleculares usando pahfitMCMC . . . . . | 46 |
| 2.4 Decomposição das Bandas de PAHs na Amostra de Galáxias Ativas . . . . .             | 50 |
| 2.5 Modelagem Molecular usando Teoria do Funcional de Densidade . . . . .               | 53 |
| 2.5.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn . . . . .                                            | 54 |
| 2.5.2 Aproximações dos potenciais de troca e correlação . . . . .                       | 55 |
| 2.6 Modelagem Computacional dos Modos Vibracionais dos PAHs . . . . .                   | 56 |
| 3. Resultados e Discussões . . . . .                                                    | 59 |
| 3.1 Estudo do Estado de Ionização dos de PAHs Modeladas . . . . .                       | 59 |
| 3.2 Estudo da presença das bandas de PAHs modeladas em galáxias ativas . . . . .        | 61 |

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4. <i>Considerações Finais</i> . . . . .                                          | 67 |
| <i>Referências</i> . . . . .                                                      | 69 |
| <i>Apêndice</i>                                                                   | 77 |
| A. <i>Proceedings publicado na Sociedade Astronômica Brasileira</i> . . . . .     | 79 |
| A.1 Chaves , da silva, Sales, Frajuca & Rosa, v. 33, n. 1, p. 60-61, (2021) . . . | 79 |
| A.2 Chaves , Sales & Ferrari, v. 34, n. 1, p. 60-61, (2022) . . . . .             | 79 |

## Introdução

Vários astrônomos, por volta do século XVIII, já haviam observado a presença de corpos extensos e difusos, catalogando assim novos objetos. O catálogo de Nebulosas e Aglomerados de Estrelas foi publicado pela primeira vez em 1786 por William Herschel no *Philosophical Transactions of the Royal Society*, em Londres. Apesar que as primeiras especulações de outras galáxias, além da Via Láctea, serem creditadas ao astrônomo amador Thomas Wright (1750) e ao alemão Kant (1755). Somente na metade do século XIX foi possível resolver a estrutura de algumas galáxias com o advento de telescópios maiores e espelhos de melhor qualidade. Vale ainda ressaltar que durante a primeira metade do século XIX duas técnicas surgiam :a fotografia e a espectroscopia. No século XX, a astrofísica extragaláctica surgiu, sendo que dois projetos foram fundamentais para impulsioná-la. A primeira foi a obtenção sistemática de espectros das nebulosas e a segunda foi o levantamento sistemático de estrelas variável nas Nuvens de Magalhães. Em 1923, Edwin Powell Hubble foi capaz de identificar estrelas variáveis Cefeidas na nebulosa espiral de Andrômeda (M31). Em outras palavras, o telescópio espacial Hubble utilizou estrelas Cefeidas encontradas em galáxias próximas, medindo seus períodos de pulsação, a fim de determinar as distâncias dessas galáxias. Hoje sabe-se que o universo é formado por infinitas galáxias e que é um sistema muito complexo composto por poeira, gás, estrelas e matéria escura.

Antes que as galáxias fossem identificadas como sistemas extragaláticos, já era evidente a grande diversidade de formas que elas representam. Uma das formas de entender a física que rege esses sistemas é criar um sistema de classificação baseado em objetos observacionais. Wolf (1908) foi o primeiro a propor um sistema de classificação morfológica mas, o sistema de classificação mais popular, e ainda amplamente utilizado, é a classificação mor-

fológica de Hubble. Existem 5 tipos de galáxias: Elíptica (E), Lenticular (S0), Espirais "normais" (S), Espirais Barradas (SB) e Irregulares (Irr).

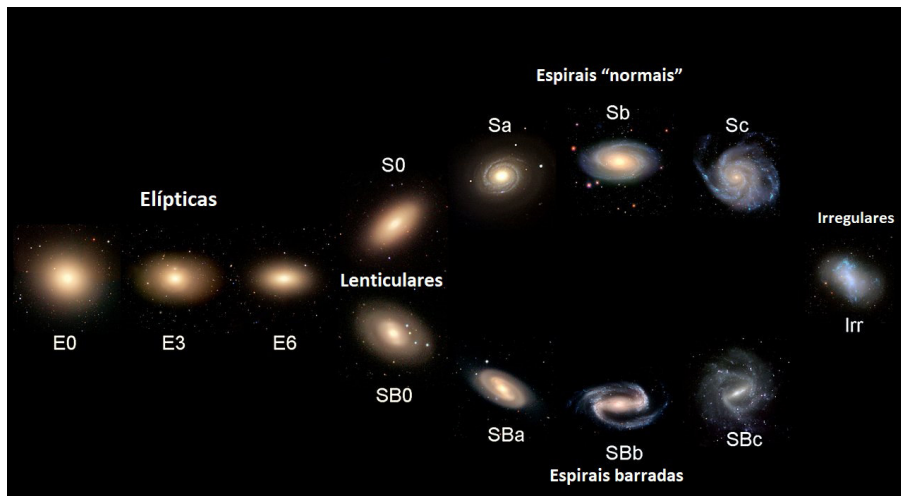


Figura 1.1: Classificação morfológica de Hubble ('tunefork' ou diapasão). As galáxias à esquerda do diagrama são chamadas 'precoce' (early-type) e a direita, 'tardia' (late-type). Fonte: European Southern Observatory (2023).

Dentro dessas 5 galáxias, há uma subclassificação. Para o elíptico, o número indica a excentricidade do mesmo, quanto mais próximo do 0 mais esférico será, um elíptico tem uma alta excentricidade e geralmente tem população de estrelas mais antigas. Já as galáxias lenticulares têm uma forma de disco com um pronunciado bojo central e são chamadas de S0 ou SB0. Elas têm um bojo muito pronunciado e disco muito fraco, sem a presença de braços espirais e sem formação estelar. As galáxias lenticulares podem ser subdivididas, de acordo com a quantidade relativa de poeira no disco, em três classes (S01, S02 e S03). O mesmo acontece com as lenticulares barradas (SB01, SB02 e SB03). Dado que em galáxias espirais há uma forma de disco no qual nota-se, em geral, braços espirais que começam no centro ou nos extremos de uma barra, as galáxias espirais, quando não há a presença de uma barra, são designadas Sa, Sb ou Sc e SBa, SBb e SBc quando há presença de uma barra. Lembrando que os índices (a, b e c) foram propostos para diferenciar o quanto os braços espirais se enrolam em torno do centro galáctico, bem como a razão entre o tamanho do bojo e do disco também servem para classificar as espirais. Em contrapartida, as galáxias irregulares não apresentam nenhuma forma bem definida, contudo no diagrama de Hubble estendido são notadas Irr I (são do tipo magelânicas - semelhante à Grande Nuvem de Magalhães) e Irr II (são de tipo "explosiva"). Edwin Powell Hubble não propôs o diagrama "tunefork" como uma sequência evolutiva das galáxias,

mas sim uma sequência de complexidade. Na perspectiva morfológica, as espirais são consideradas as mais complexas. No entanto, a classificação de Hubble mostrou-se muito útil no estudo das galáxias (Neto, 2022). Logo abaixo o Resumo das propriedades das galáxias da sequência de Hubble.

| Propriedade                  | Espirais           | Elípticas          | Irregulares              |
|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| Massa ( $M_{\odot}$ )        | $10^9$ a $10^{12}$ | $10^5$ a $10^{13}$ | $10^8$ a $10^{11}$       |
| Diâmetro ( $10^3$ parsecs)   | 3 - 30             | 1 – 1000           | 1 – 10                   |
| Luminosidade ( $L_{\odot}$ ) | $10^8$ e $10^{11}$ | $10^6$ a $10^{12}$ | $10^7$ a $2 \times 10^9$ |
| População Estelar            | Velha e jovem      | Velha              | Velha e jovem            |
| Tipo Espectral               | A a K              | G a K              | A a F                    |
| Gás                          | Bastante           | Muito pouco        | Bastante                 |
| Poeira                       | Bastante           | Muito pouca        | Varia                    |
| Cor                          | Azulada no disco   | Amarelada          | Azulada                  |
|                              | Amarelada no bojo  |                    |                          |
| Estrelas mais velhas         | $10^{10}$ anos     | $10^{10}$ anos     | $10^{10}$ anos           |
| Estrelas mais jovens         | Recentes           | $10^{10}$ anos     | Recentes                 |

Tabela 1.1 - Resumo das propriedades das galáxias da sequência de Hubble (Fonte: Kepler e Fátima, 2013)

## 1.1 Galáxias com Núcleos Ativos

Acredita-se que os Núcleo Ativo de Galáxia (AGNs, do inglês “*Active Galactic Nucleus*”) são fontes astrofísicas energéticas alimentadas por acreção em buracos negros supermassivos em galáxias e apresentam assinaturas observacionais únicas que cobrem todo o espectro eletromagnético em mais de vinte ordens de magnitude em frequência (Padovani et al., 2017).

Essas galáxias recebem nomes diferentes com base em sua aparência e na natureza da radiação que emitem. Após a formação, as galáxias evoluem em diversos sentidos, podemos distinguir arbitrariamente três tipos de evolução: (I) dinâmica, seja ela secular ou devido a interações, envolvendo alterações nas distribuições espacial e de velocidades; (II) população estelar, que leva em conta a taxa de formação e a evolução estelar em função do tempo; (III) abundância química, isto é, o enriquecimento da galáxia devido à síntese estelar, ejeção e/ou queda de matéria no poço de potencial gravitacional da galáxia (Neto, 2022).

Os AGNs são considerados os objetos mais energéticos do Universo, estes são encontrados em regiões compactas no centro de galáxias e sua luminosidade  $L \gtrsim 10^{10} L_{\odot}$  (Peterson, 1997), a luminosidade de uma galáxia normal é da ordem de  $\sim 10^{38} \text{ erg s}^{-1}$ , os AGNs mais intensos emitem  $\sim 10^{48} \text{ erg s}^{-1}$ .

Os Núcleos Galácticos Ativos emitem sua energia em um grande intervalo de comprimentos de onda, desde raios gama até ondas de radio, o seu contínuo, intitulado de Distribuição Espectral de Energia, conhecida como SED (*“Spectral energy distribution”*), difere de galáxias normais (Sales, 2012)

Pode-se observar na figura 1.2 um comparativo entre a distribuição de energias de um AGN e de uma galáxia normal. Em síntese, a emissão do contínuo de um AGN pode ser observada em toda a faixa espectral do espectro eletromagnético, enquanto o espectro da galáxia normal tipo Sbc (linha pontilhada) concentra-se em uma curta faixa de frequências, já a linha tracejada representa a emissão de objetos *radio-loud* que é uma fonte de radio mais intensa que as *radio-quiet*.

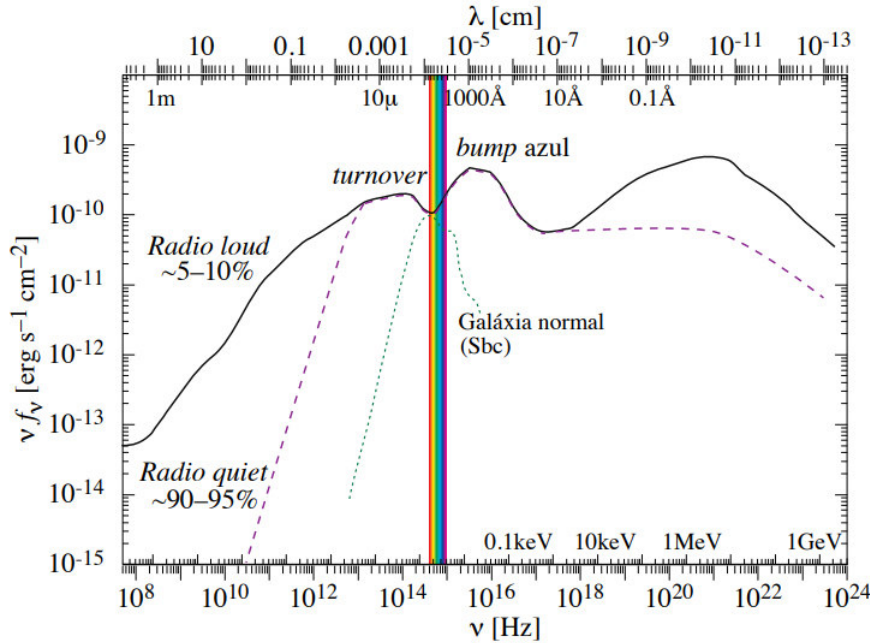


Figura 1.2: Contínuo típico de AGNs. Os traços contínuo e tracejado representam as “radio-louds” e as “radio-quiets”, respectivamente. Em pontilhado, o contínuo típico de uma galáxia normal (tipo Sbc). Fonte: Gastão (2022)

O termo AGN abrange vários objetos astronômicos classificados de acordo com suas particularidades, segundo os autores Peterson (1997), Kitchin (2007), Beckmann e Shrader (2012), as principais características são:

- Podem apresentar ejeção de material com altas velocidades em forma de jatos que se estendem desde  $10^{-5}pc$  até cerca de 100 Kpc;
- Variabilidade no contínuo e nas linhas de emissão, observadas em todo o intervalo espectral da SED. As escalas de tempo de variabilidade em geral são da ordem de meses ou anos, porém em alguns AGNs mais luminosos podem apresentar variações de dias ou até mesmo minutos em comprimentos de onda menores (raios X e raios gama);
- Uma das mais notáveis características que foi primeiramente observada em AGNs no óptico é a presença de linhas de emissão intensas e altamente alargadas. As linhas de emissão podem apresentar larguras à meia altura (FWHM. do inglês “*Full Width at Half Maximum*”) de até  $\sim 10000kms^{-1}$ ;
- Aparência estelar do núcleo tando comparado com a galáxia hospedeira. Os AGNs podem chegar a emitir até  $L \sim 10^{15}L_{\odot}$ , o que em alguns casos pode equivaler cerca de 100 vezes a radiação da galáxia hospedeira inteira;

Entre as galáxias radio-loud, encontram-se quasares, galáxias da classificação de Fanaroff-Riley FRI e FRII, e BL-Lacs e FSRQs (“*Flat Spectrum Radio Quasars*”). Algumas galáxias Seyfert também podem ser classificadas como radio-loud, enquanto outras são radio-quiet. As galáxias infravermelhas ultra luminosas (ULIRGs) e as galáxias de região de linha de emissão nuclear de ionização ultra baixa (LINERs) não são necessariamente radio-quiet, pois sua classificação em relação à emissão de rádio depende da presença ou ausência de emissão de rádio nessas galáxias. É importante lembrar que a classificação radio-loud ou radio-quiet se refere especificamente à emissão de rádio, e não necessariamente à emissão em outras faixas do espectro eletromagnético (Kellermann, 1993; Ho, 2008).

Duas classes básicas naturais de AGNs são as galáxias Seyfert (são espirais) e as galáxias de rádio (são elípticas), alguns astrônomos pensam que as galáxias Seyfert representam o estágio ativo das galáxias espirais normais e as rádio-galáxias o das elípticas.

### 1.1.1 Galáxias Seyfert

Foi descobertas em 1943 por Carl Keenan Seyfert, astrônomo norte-americano (1911-1960), as galáxias Seyfert são galáxias com núcleos pontuais muito luminosos e um espectro

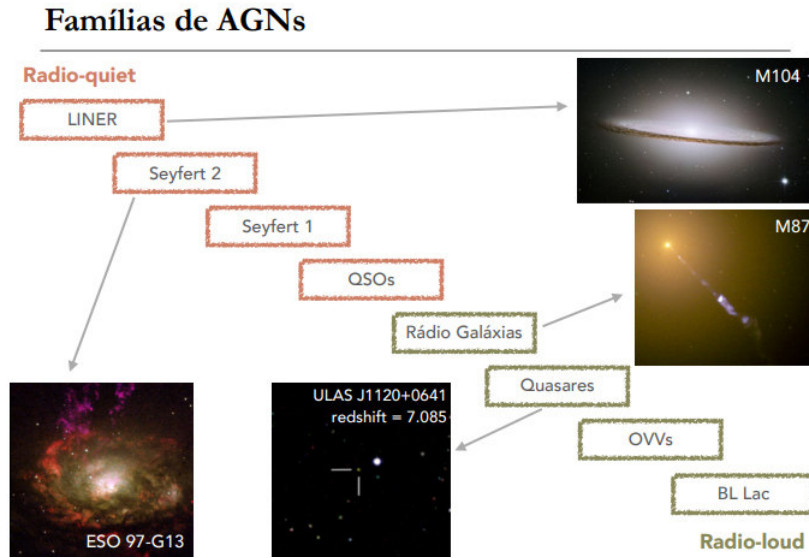


Figura 1.3: Família de Núcleos Galácticos Ativos. Esta imagem foi retirada da disciplina da USP com base no livro “Galaxy Formation and Evolution”.

mostrando ampla linhas de emissão, contribuindo com aproximadamente metade da luminosidade total da galáxia no ótico, acredita-se que as linhas de emissão sejam produzidas em nuvens de gás aproximado-se do núcleo com grandes velocidades. Com base no espectro, as galáxias Seyfert são classificadas como tipo I ou II. A de espectro tipo I as linhas permitidas são largas indicando altas velocidades ( $10^3 \text{Kms}^{-1}$ ), a componente larga é associada às linhas de Balmer (principalmente  $H\alpha$ ,  $H\beta$  e  $H\gamma$ ), sendo que a componente estreita está associada às linhas proibidas. Salienta ainda que, pelo contínuo observado comporta-se como uma lei de potência, vale ressaltar que cerca de 30% das Seyferts são do tipo I (Sy I) figura 1.4.

Já as Seyferts do tipo II, as linhas são semelhantes e mais estreitas, portanto as linhas de Balmer e linhas proibidas apresentam a mesma largura, consequentemente os espectros somente apresentam a componente estreita e possuem larguras de aproximadamente  $\sim 500 \text{Kms}^{-1}$ . Cerca de 60% das Seyferts são do tipo II (Sy II), figura 1.4.

Na figura 1.4 mostra a diferença entre as galáxias Sy I e II, que esta relacionada com a presença ou ausência da componente larga mas linhas de recombinação do hidrogênio correspondentes as linhas de Balmer, em outras palavras ilustra um exemplo da diferença entre as linhas de emissão obseradas em Sy I e Sy II.

Conforme Gastão B. Lima Neto (2022), as galáxias Seyfert somam  $\sim 0,1\%$  das galáxias de campo e, pelo menos 90% delas são espirais de tipo Sb ou SBb, muitas apresentam

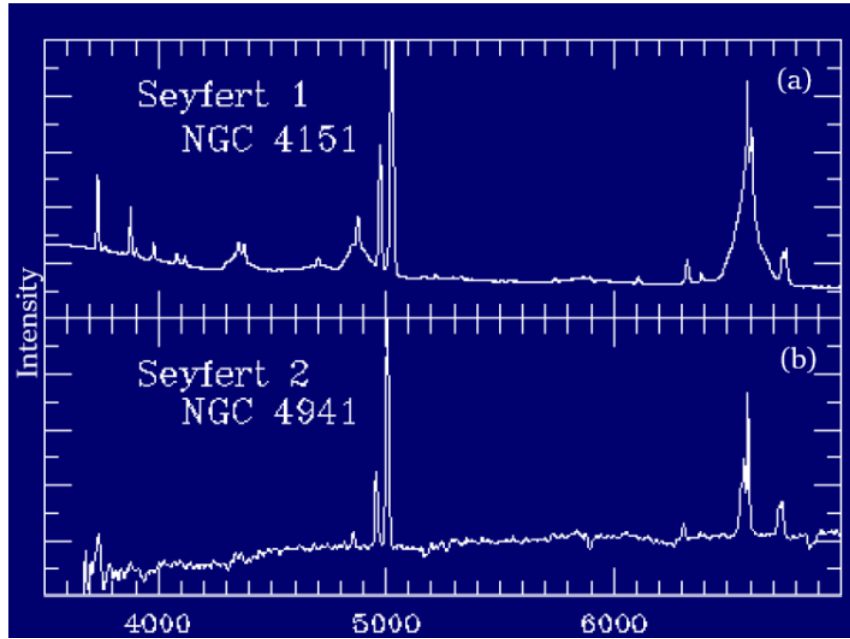


Figura 1.4: Relação da intensidade em função do comprimento de onda para galáxias típicas Sy I representada pelo espectro da galáxia NGC 5141 Sy II representada pelo espectro da galáxia 4941. Fonte: Bill Kell - Last updates: November 2002

vizinhos que podem estar em interação gravitacional, das galáxias de núcleo ativo, as Seyfert são as mais frequentes no Universo próximo.

Proposto por Antonucci e Miller (1985), o Modelo Unificado (MU) sugere que a radiação da fonte central é proveniente da acreção de matéria por um buraco negro super massivo(SMBH, do inglês “*supermassive black hole*”) de massa  $M \gtrsim 10^8 M_{\odot}$ . De tal fato que o Modelo Unificado também propõe que o espectro de uma galáxia SY I ou Sy II pode estar relacionado com a orientação da estrutura interna do AGN em relação a linha visada. Isso significa que as diferenças observadas nos espectros de emissão das galáxias do tipo I e do tipo II podem ser atribuídas ao ângulo de visada do observador. Pode-se observar na figura 1.5 uma representação esquemática dos AGNs pelo MU para o caso de galáxias Seyfert.

Em conformidade com Sales (2012), as linhas alargadas são produzidas pelas nuvens de gás próximas ao núcleo, na região de linhas largas (BLR, do inglês “Broad Line Region”), enquanto que as linhas estreitas são produzidas por nuvens de gás que estão localizadas nas regiões mais externas da galáxia, na região de linhas estreitas (NLR, de inglês “Narrow Line Region”), logo, quando observamos a luz advinda da BLR e da NLR, temos uma galáxia Seyfert do tipo I, e quando o toro obscurece o núcleo da galáxia, temos uma Seyfert

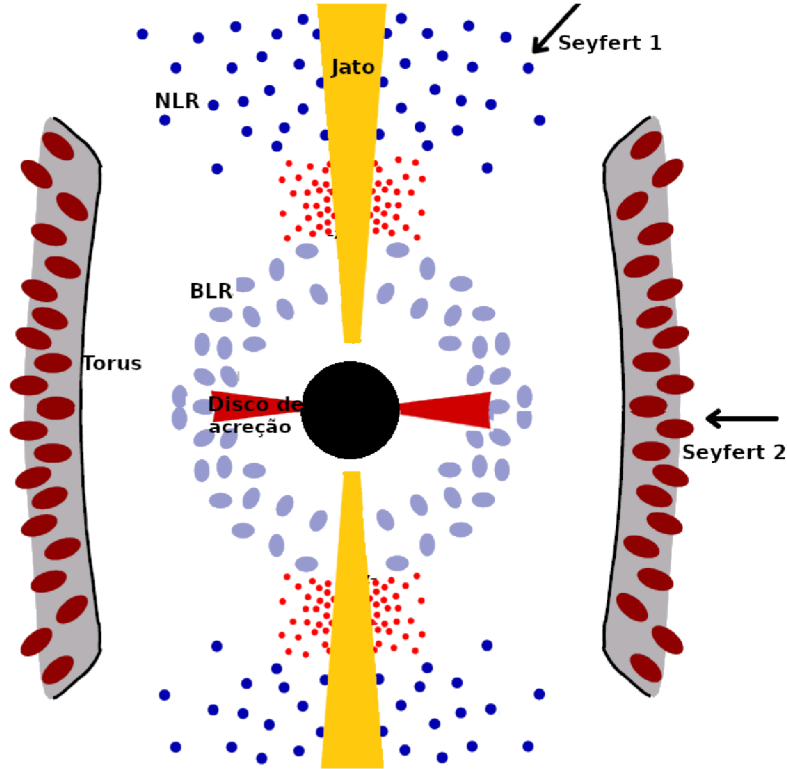


Figura 1.5: Esquema representativo do MU de AGN. No centro está SMBH, em vermelho está o disco de acreção, na parte amarela são os jatos, a NLR está representado pelos pontos em azul escuro, a região em torno do disco é a BLR e o toro molecular é representado pelas regiões em cinza em ambos os lados da imagem. (Fonte: Sales (2012))

do tipo II. Vale destacar que, a região de linhas largas pode ser vista até em um ângulo de  $60^\circ$  a  $70^\circ$ , acima desses valores, até  $90^\circ$ , o que passa a ser observado é apenas a região de linhas estreitas (Netzer, 2013)

### 1.1.2 Quasares

Descobertos em 1961, *Quasares* (do inglês “*Quasi Stellar Radio Sources*”) são os objetos mais luminosos do universo em todos os comprimentos de onda observáveis, com luminosidade bolométrica de  $10^{45}$  a  $10^{48} \text{ erg s}^{-1}$ . Em termos mais atuais, um aspecto que define os *Quasares* é a forma da sua SED.

Após as observações feitas por Sandage (1965), que notou uma semelhança dos Quasares em que grande parte dos objetos de aparência estelar azul com magnitude superior a  $m_{pg} = 16$  em alta latitude galáctica eram “*radio-quiet*”, por esta razão utiliza-se atualmente a nomenclatura: quasar - objetos “*radio-loud*” (cerca de 10%) e QSO ( “*Quasi-Stellar Object*”, “*Objeto Quase Estelar*”), “*radio-quiet*” e “*radio-loud*”.

A figura 1.6 mostra o espectro artificial de um Quasar típico, resultado da mediana de mais de 2000 espectros observados no SDSS ( do inglês, “*Sloan Digital Sky Survey*”).

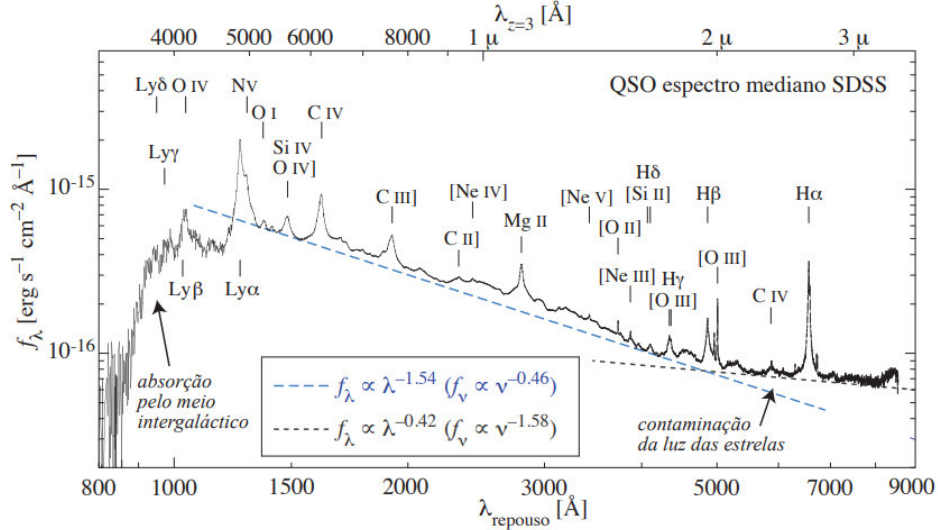


Figura 1.6: Espectro artificial de um Quasar . Para comprimentos de onda inferiores a  $\lambda = 912\text{\AA}$  (limite de Lyman), a absorção pelo HI praticamente impede a observação do espectro. Dados tirados de Vanden Berk et al. (2001).

Em suma, os QSOs parecem ser Sy I mais distantes e mais brilhantes, além disso, estudos dos números de QSOs mostram que estes objetos eram muito mais abundantes no passado do que hoje, (ver mais em: Fan et al. (2001); Schmidt et al. (1995); Hartwick e Schade (1990)).

### 1.1.3 Galáxias Starburst

O termo Starburst foi utilizado pela primeira vez na literatura por Weedman et al. (1981), atualmente o termo é utilizado para descrever fenômenos de formação estelar. Conforme Leitherer (2000), Starburst é definido pela presença de formação estelar recente em regiões compactas, com algumas centenas de Parsecs, onde são altas a concentração e a densidade de gás. A luminosidade bolométrica dos Starbursts varia entre  $10^{10}$  e  $10^{14} L_{\odot}$  (Kennicutt Jr, 1998). Sendo que o limite superior equivale ao de um quasar típico e o limite inferior se compara à uma região HII de alta luminosidade. As galáxias Starburst possuem várias regiões de formação estelar jovem na região central da galáxia, e devido á presença de estrelas jovens, grande parte da luminosidade das galáxias Starburst está na região do ultra-violeta (Searle et al., 1973).

## 1.2 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs)

Os PAHs são diversos anéis aromáticos unidos, formados por átomos de carbono e hidrogênio, e pertencem à família das moléculas planares. Os PAHs podem apresentar diversos tipos de estruturas moleculares, nas figura 1 e 2 algumas moléculas representativas.

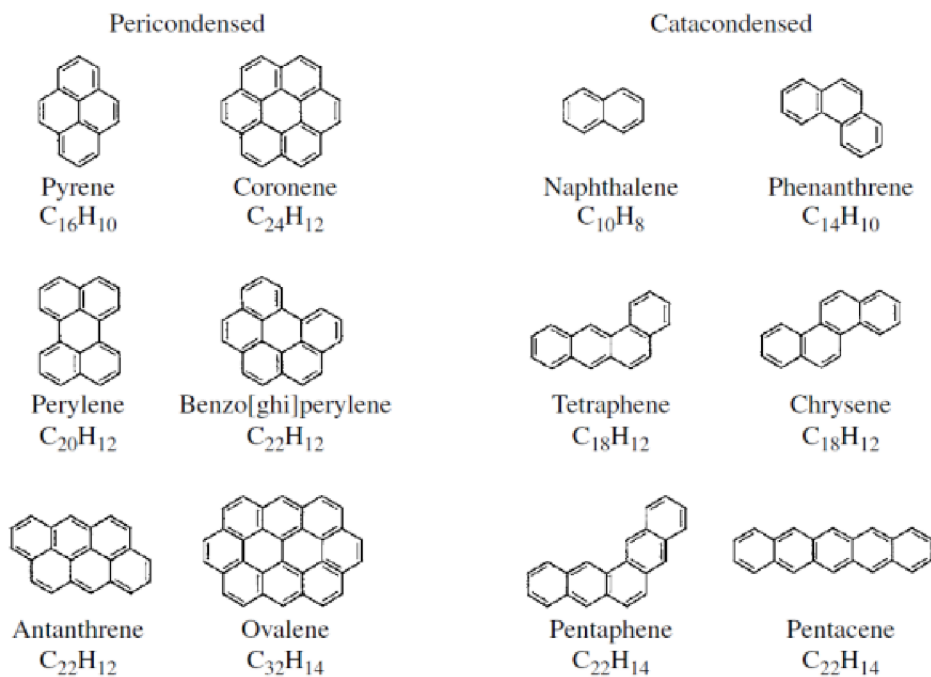


Figura 1.7: Estrutura molecular de algumas moléculas de PAHs. Os PAHs pericondensados estão à esquerda e os PAHs Catacondensado estão à direita. Fonte: Tielens (2005).

A estrutura de um PAH está intimamente ligada a sua estabilidade, sendo que os PAHs condensados centralmente estão entre os PAHs mais estáveis, pois sua estrutura permite a deslocalização completa de elétrons e verdadeiramente ligação aromática entre todos os átomos de carbono adjacentes, por sua vez a fórmula estrutural geral do PAHs condensado centralmente é  $C_{6r^2}H_{6r}$  com  $3r^2 - 3r + 1$  ciclos hexagonais arranjados em anéis  $r - 1$  ao redor do ciclo central.

É interessante parar para se perguntar o significado de cada termo PAHs, segundo o Gold Book Braslavsky et al. (2011).

- Hidrocarbonetos: hidrocarbonetos são compostos que contêm necessariamente carbono e hidrogênio apenas.
- Policíclicos: Um sistema molecular considerado como contendo um número de anéis,

igual ao número de quebras necessárias para convertê-lo num composto de cadeia aberta. Na prática, dois anéis, já são considerados policíclicos.

- Aromáticos: possuem uma propriedade notável chamada aromaticidade. Esta propriedade quântica é gerada a partir de uma combinação específica de orbitais atômicos.

Logo a seguir, alguns exemplos de PAH's encontrados na Terra:

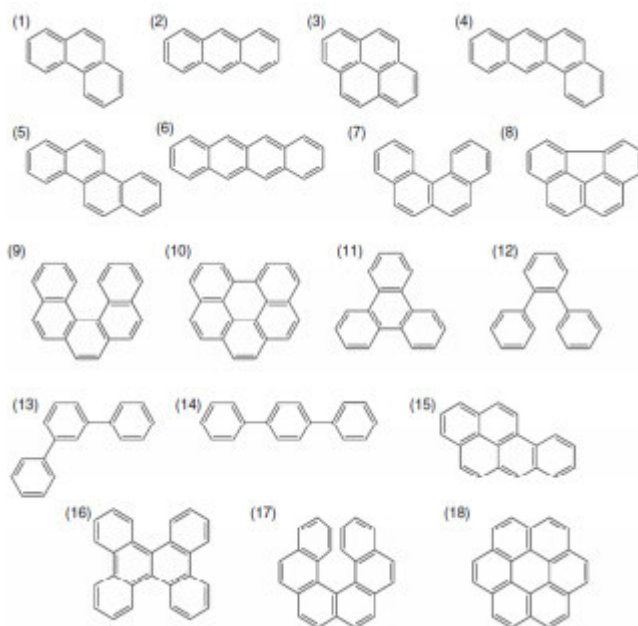


Figura 1.8: Diversos casos de PAH's. Nomes das estruturas: (1) Fenantreno, (2) Antraceno, (3) Pireno (5) Criseno, (6) Naftaceno, (7) Benzo[c]fenantreno, (8) Benzo[ghi]-fluoranteno, (9) Dibenzo[c,g]fenantreno, (10) Benzo[ghi]perileno, (11) Triplenileno, (12) Outrofenil, (13) m-Terfenil, (14) p-Terfenil, (15) Benzo[a]pireno, (16) Tetrabenzonaftaleno, (17) Fenantro[3,4-c]fenantreno, (18) coroneno

### 1.2.1 Biblioteca espectral das moléculas de PAHs

As características que compõem o espectro aparentemente universal de PAH contêm uma riqueza de informações sobre as condições nas regiões emissoras e a natureza dos portadores de PAH. A exploração dessas propriedades de sondas astrofísicas e astroquímicas tem sido lenta, porque as propriedades IR dos PAHs em condições interestelares eram desconhecidas há muito tempo.

Os dados espectroscópicos e as ferramentas que compõem o NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database (PAHdb) foram usados para lidar com uma infinidade de questões astronômicas relativas a muitos tipos diferentes de objetos, o mesmo reúne espectros de simulações experimentais e computacionais do PAH. Garantindo que a comunidade científica

tenha as melhores ferramentas disponíveis para fazer descobertas de alto impacto, notavelmente, o PAHdb desempenhará um papel central na interpretação das características do PAH. Vale lembrar que o PAHdb foi lançada em 2010, o conteúdo das bibliotecas espectrais do PAHdb continua em expansão e melhorias contínuas são feitas nas ferramentas de análise, além disso reúne espectros IR de moléculas de PAH experimentais e modeladas computacionalmente, compreendendo o intervalo espectral de 2,5 - 4000  $\mu\text{m}$ . Em 2010, a versão inaugural da NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database (PAHdb, Bauschlicher e Ricca, 2010) possuía uma grande coleção de espectros teóricos e experimentais de infravermelho (IR) de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), contendo uma biblioteca com 583 espectros de teoria funcional de densidade.

Em 2013 houve uma atualização no banco de dados passando assim para versão 2.00 ampliando a biblioteca de espectros de PAH computados para 700 espécies moleculares Boersma et al. (2014), este presente trabalho fará uso da versão 2.00. A versão mais atual é a 3.20 que contém 4.233 espécies esta versão adiciona um grande número de PAHs Totalmente Ressonante Sextet (TRS), denotados como “*Clar PAHs*” para simplicidade, contendo bordas “*armchair*” com um número de carbonos que variam de 18 a 150, além de ser adicionados os espectros de PAHs neutros e carregados (cátions e ânions). Esta nova versão terá um grau de importância maior para as futuras observações do *Jones Webb Space Telescope (JWST)*. Vale ressaltar que o PAHdb reúne espectros de moléculas de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos experimentais e modeladas computacionalmente que compreende o intervalo espectral de 2,5 - 4000  $\mu\text{m}$ , nas figuras 1.9 e 1.10 representam uma comparação da distribuição das moléculas na versão 2.00, discriminadas por tamanho, carga e composição das moléculas. Já na figura 1.11 resume a composição do Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos e a distribuição de carga no banco em dois gráficos de pizza.

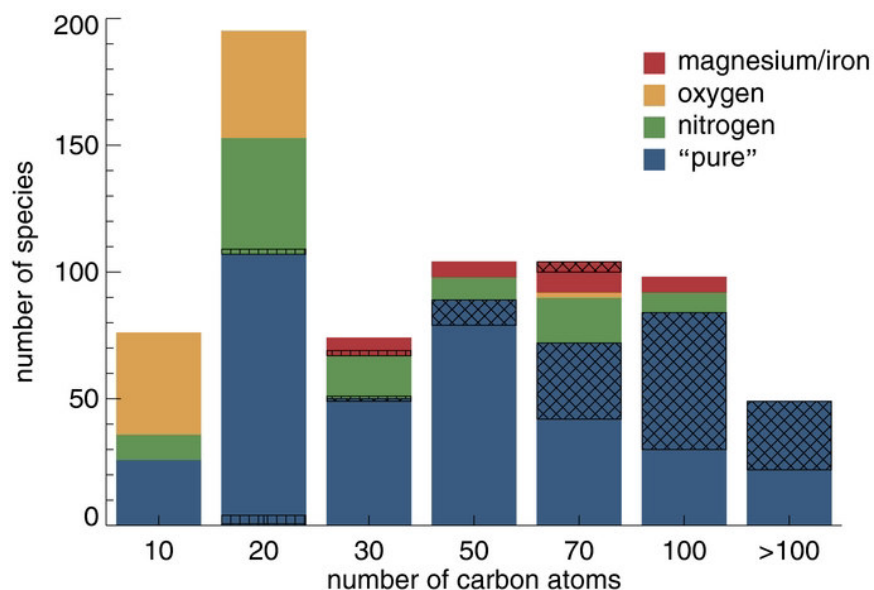


Figura 1.9: Detalhamento dos PAHs no banco de dados computacional por composição e número de átomos de carbono. Os PAHs "puros" contêm apenas carbono e hidrogênio; nitrogênio/oxigênio/magnésio/ferro referem-se a PAHs que também contêm esses elementos. As áreas hachuradas e hachuradas indicam adições e remoções entre as versões 1.10 e 2.00. Fonte: Boersma et al. (2014)

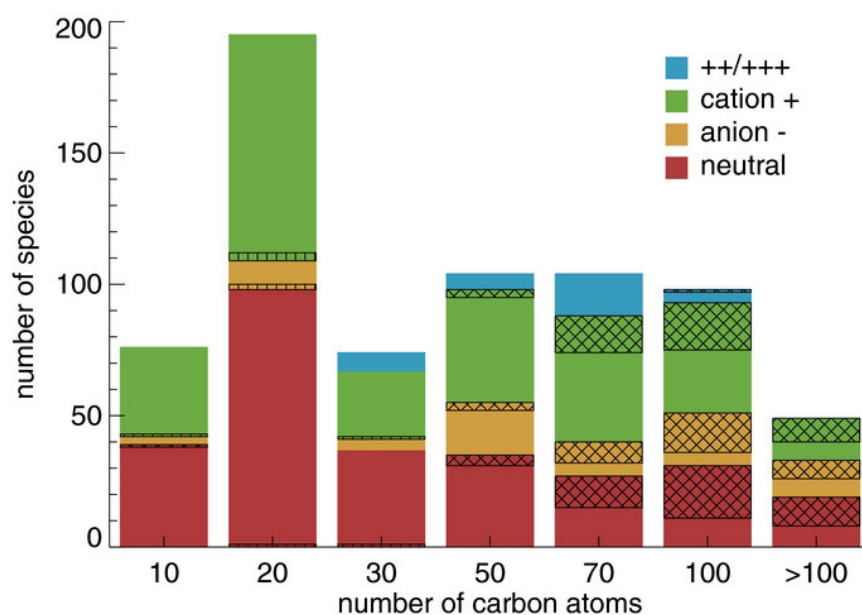


Figura 1.10: Detalhamento dos PAHs no banco de dados computacional por carga e número de átomos de carbono. As áreas hachuradas e hachuradas indicam adições e remoções entre as versões 1.10 e 2.00, respectivamente. Fonte: Boersma et al. (2014)

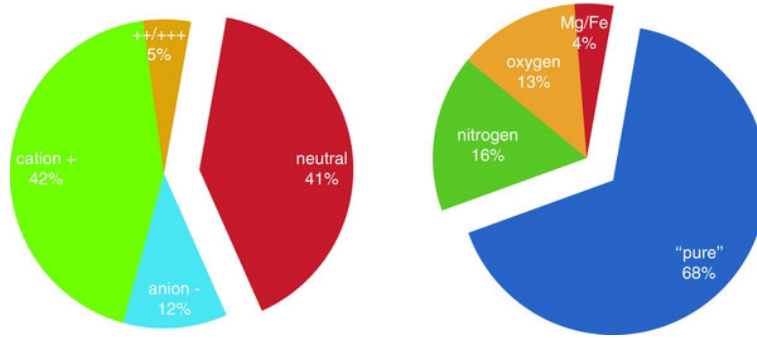


Figura 1.11: Distribuição de carga e composição de PAH na versão 2.00 do banco de dados computacional em porcentagem. Nitrogênio refere-se a PAHs contendo um ou dois átomos de nitrogênio na estrutura hexagonal, "puro" refere-se a PAHs compostos apenas de carbono e hidrogênio, oxigênio refere-se a PAHs contendo um ou mais átomos de oxigênio, principalmente em grupos laterais, e Mg/Fe refere-se a PAHs contendo outros metais complexados à estrutura hexagonal, por exemplo, magnésio, ferro, entre outros. Fonte:Boersma et al. (2014)

Vale enfatizar que os dados experimentais e computacionais atualizados no banco de dados podem ser baixados como XML ou tabelas ASCII, além que o site fornece uma interface gráfica completa que permite visualizar, pesquisar, entre outros recursos. A figura 1.12 ilustra o tipo de formação disponível para cada espécie, no qual 1.12 é uma captura de tela do PAHdb que exibe informações na biblioteca de espectros medidos em laboratório sobre coreno neutro  $C_{24}H_{12}$  já a apresentação dos dados espectroscópicos é ilustrada na figura 1.13. Existem várias ferramentas disponíveis para trabalhar com esses dados, o que se destaca recentemente é a adição de usar perfis de linha Drude para sintetizar espectros, no qual, por exemplo, empregados por Smith et al. (2007) para modelar as características da poeira em sua ferramenta de análise espectral PAHFIT. Em suma, cada espécie de laboratório é associada à sua contraparte computada, pode-se alternar facilmente entre os dois para comparação direta, conforme mostrado na figura 1.14

### 1.3 Motivação e Objetivos

Os PAHs são abundantes e ubíquos em quase todos os ambientes astrofísicos, no qual eles dominam o aquecimento de gás neutro e o balanço de ionização em nuvens moleculares e são considerados importantes traçadores de regiões de formação estelar. Segundo (Sales, 2012) os AGNs, são fontes astrofísicas energéticas, chegam a emitir cerca de 100 a 1000 vezes a energia de toda Via Láctea,  $\sim 10^{48} \text{ erg s}^{-1}$ , essas galáxias possuem uma forte emissão no MIR, característica que usualmente é atribuída a presença de moléculas de PAHs. A

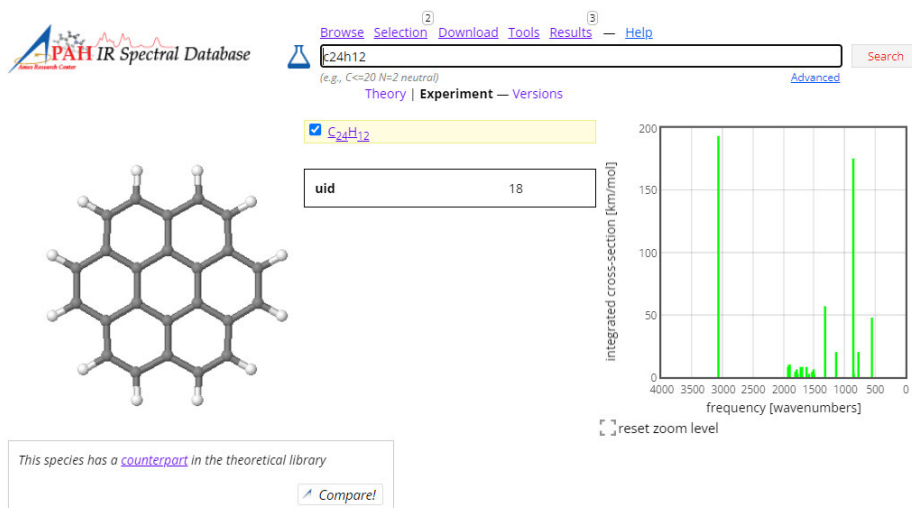


Figura 1.12: Captura de tela do site demonstrando a "janela de transição" para o coroneno PAH. Fonte: <https://www.astrochemistry.org/>

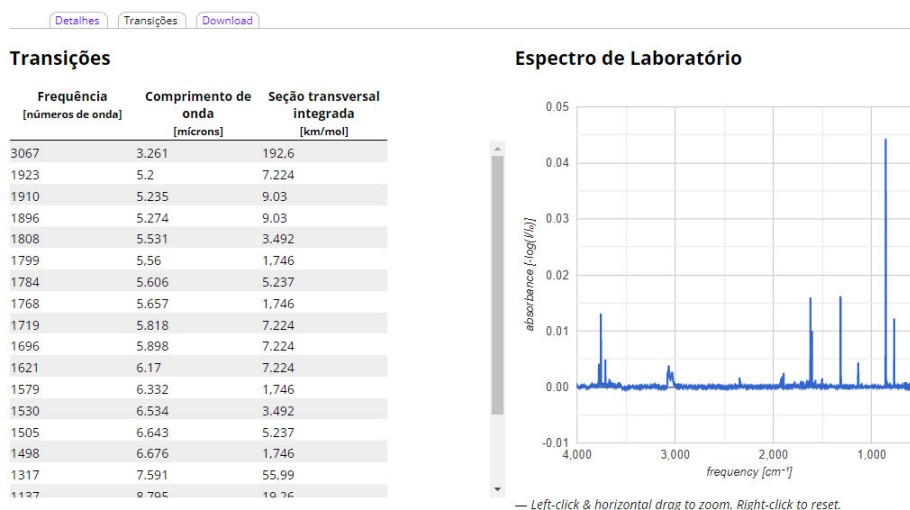


Figura 1.13: Captura de tela do site demonstrando a "janela de transição" para o coroneno PAH. Fonte: <https://www.astrochemistry.org/>

literatura científica aponta aos PAHs como forte indicadores de formação estelar (e.g. Sales et al., 2010, 2013; Canelo et al., 2018; Ruschel-Dutra et al., 2014; Silva-Ribeiro et al., 2022a; Alonso-Herrero et al., 2014). Os resultados obtidos de Sales et al. (2013), Miranda et al. (2019) e Rosa et al. (2021) mostraram-se satisfatórios, no qual desenvolveram estudos de modelagem computacional para pequenos PAHs, outro sim, mostraram que é possível inferir a presença de espécies aromáticas nos objetos extragaláticos. Em conformidade com Canelo (2018) galáxias com emissão predominante de Starburst apresentam intensa emissão de PAH, Sales et al. (2010) verificaram que PAHs em AGNs são maiores (> 180 átomos de carbono), enquanto nas regiões HII e galáxias starburst, seu tamanho é menor

### Comparando o experimento com a teoria

Comparação de espectros experimentais e teóricos.

Espécie (1):  $C_{24}H_{12}$

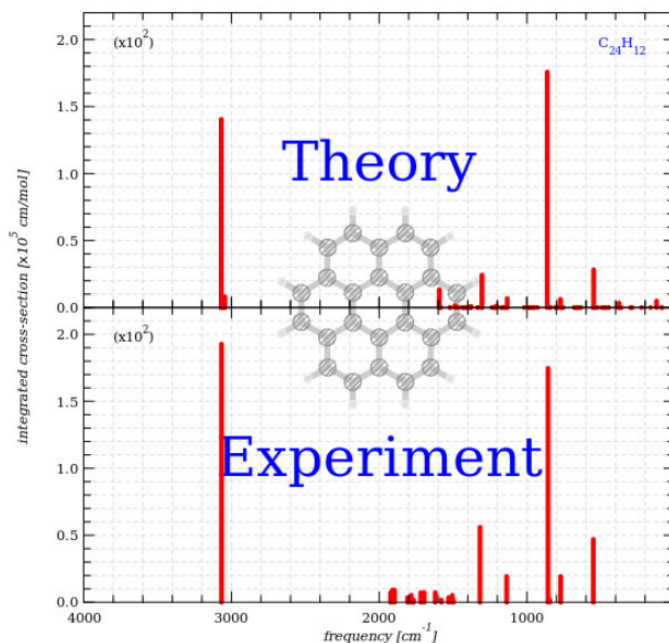


Figura 1.14: Captura de tela do site demonstrando a "janela de resultados" comparando o espectro medido em laboratório e o espectro calculado da teoria para o PAH coroneno. Fonte: [://www.astrochemistry.org/](http://www.astrochemistry.org/)

(< 180 átomos de carbono), além disso, as galáxias Seyfert segundo os autores parecem estar localizadas próximas à região povoada por moléculas ionizadas de PAH, enquanto a maioria das galáxias SB, HII, e, LINER estão próximos à linha que representa os PAHs neutros.

Neste sentido se faz necessário pesquisar a respeito de moléculas de PAHs em ambientes astrofísicos, na qual é fundamental para se estudar a evolução de galáxias, além de que possibilita a comparação entre diferentes ambientes e fontes de radiação.

É imprescindível destacar que essa área de pesquisa deverá crescer nos próximos anos em decorrência dos avanços tecnológicos e em principal JWST que nos permite observar galáxias a redshifts mais elevados e com maior resolução no MIR, sabendo-se que os PAHs são usados para derivar redshifts de galáxias distantes como por exemplo no caso de  $z \sim 2.5$  em Canelo et al. (2018).

Sendo assim, é fundamental ampliar as pesquisas referentes aos PAHs em ambientes inóspitos como em galáxias ativas e avançar o conhecimentos sobre formação e evolução das moléculas orgânicas em ambientes com alto potencial de radiação. Os objetivos específicos desse estudo são:

- 
- Modelar as moléculas de PAHs usando métodos computacionais da teoria do funcional de densidade para obter os modos vibracionais do Naftaleno, Pireno e Coroneno no estado neutro e ionizado;
  - Decompor o espectro no infravermelho médio da galáxia ativa NGC1614, NGC4051 e Mrk1066 afim de isolar apenas a emissão das bandas vibracionais de PAHs;
  - Comparar as emissões das bandas vibracionais de PAHs observadas na galáxia NGC1614 com o modelado para inferir qualitativamente a presença das moléculas e estado de ionização.



### Metodologia

Neste capítulo serão abordados os instrumentos e as base de dados utilizadas. Bem como os métodos e os procedimentos, que possibilitaram a realização desta análise.

#### 2.1 *Características do Telescópio Espacial Spitzer*

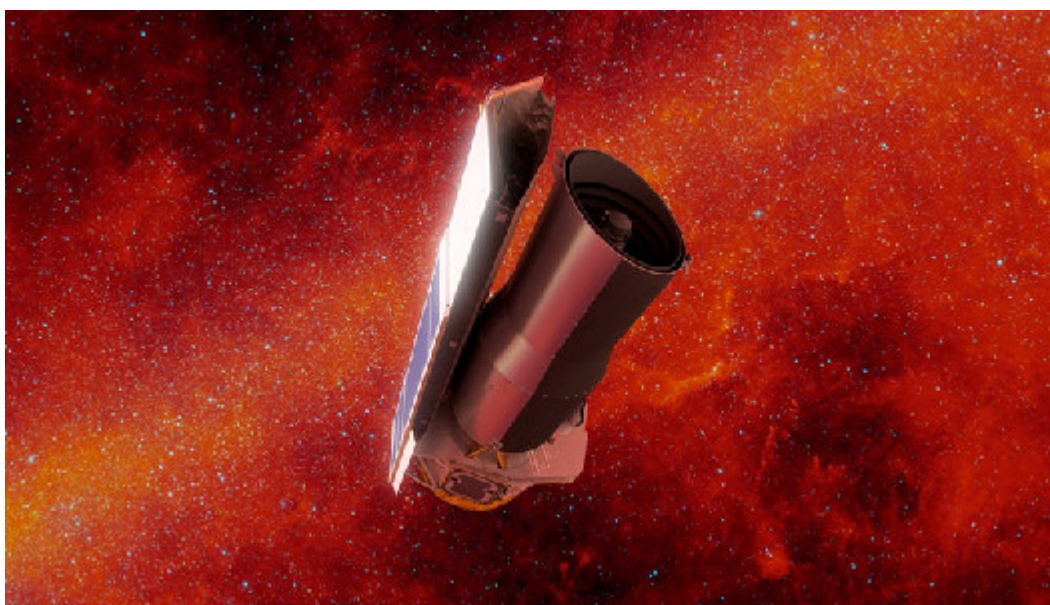


*Figura 2.1:* Nesta impressão de artista do Telescópio Espacial Spitzer da NASA no espaço, o fundo é visto no infravermelho. Fonte: NASA/JPL-Caltech

Lançado em 2003 da Base Aérea do Cabo Canaveral, na Flórida, que permaneceu por 16 anos explorando o cosmos em luz infravermelha. O Telescópio Espacial Spitzer 2.1 da NASA observou e analisou planetas fora do nosso sistema solar (exoplanetas), moléculas complexas em região de formação estelar e estrelas e galáxias que se formaram quando o universo ainda era relativamente jovem, a missão dele era tornar-se o principal obser-

vatório de luz infravermelha da NASA, oferecendo aos astrônomos a chance de estudar o universo nesta parte crítica do espectro eletromagnético da luz com clareza e sensibilidade sem precedentes. O telescópio Spitzer explorou, o lado infravermelho do cosmo, onde se escondem os objetos distantes, empoeirados e escuros, projetado para investigar a região entre 3 a 180 micrômetros. O telescópio consiste em uma estrutura tubular de 85 cm de diâmetro, que é resfriado criogenicamente. Todos os itens frios do Spitzer foram mantidos no *Cryogenic Telescope Assembly* (CTA) , que era composto de quatro partes principais:

- **O Telescópio**(em inglês, “*The Telescope*”): O telescópio de Spitzer era um refletor leve de design Ritchey-Chrétien, com um espelho medindo 85 centímetros de diâmetro, ele pesava menos de 50 kg e foi projetado para operar a uma temperatura extremamente baixa.
- **A casca exterior** (em inglês, “*The outer shell*”): O invólucro externo era feito de uma cobertura contra poeira, um escudo externo, escudos térmicos e painéis solares para fornecer energia à espaçonave.
- **Criostato** ( em inglês, “*Cryostat*”): usava vapor de hélio líquido do tanque de hélio para manter os instrumentos frios, podia resfriar os instrumentos a temperaturas tão baixas quanto 1,4 graus Kelvin (aproximadamente -272 graus Celsius) por mais de 5 anos.
- **A Câmara de Instrumentos Múltiplos** (em inglês, “*The Multiple Instrument Chamber*”): A Câmara de Instrumentos Múltiplos do Spitzer continha as partes frias dos três instrumentos científicos do Spitzer: Câmara infravermelha (**IRAC**, “*Infrared Array Camera*”), Espectrógrafo infravermelho - (**IRS**, “*Infrared Spectrograph*”) e Fotômetro de imagens multibanda - (**MIPS**, “*Multiband Imaging Photometer for Spitzer*”).
- **Espectrógrafo infravermelho - (IRS, “Infrared Spectrograph”)**: Era uma câmera de imagem, projetada para detectar luz em comprimentos de onda do infravermelho próximo e médio entre 3,6 e 8,0  $\mu m$ .
- **Espectrógrafo infravermelho - ( IRS, “Infrared Spectrograph”)** : Ele forneceu espectroscopia de alta e baixa resolução em comprimentos de onda do infravermelho médio (de 5 a 40  $\mu m$ ).

- **Fotômetro de imagens multibanda** - (MIPS, “*Multiband Imaging Photometer for Spitzer*”): Como o IRAC, era uma câmera de imagem, porém realiza capturas de onda no infravermelho médio e distante, em comprimentos de onda de 24, 70 e 160  $\mu m$ , MIPS também foi capaz de espectroscopia simples, como IRS.

## 2.2 Observações e Caracterização da Amostra de Galáxias Ativas

O Projeto Spitzer/IRS ATLAS é uma compilação de dados fotométricos e espectroscópicos de fontes extragalácticas, em particular de galáxias ativas e formadoras de estrelas, que foram observadas com o IRS do Telescópio Espacial Spitzer, de tal fato o projeto é uma amostra de cerca de 750 espectros de galáxias de baixo, intermediário e alto redshift. Os tipos de fonte incluem galáxias Starburst, Quasares, Radiogaláxias, Seyferts, ULIRGs entre outras. Os dados do Spitzer/IRS incluem observações com os módulos IRS de baixa resolução ( $R \sim 100$ ) e alta resolução ( $R \sim 600$ ). O telescópio de baixa resolução disponibiliza uma coletânea com até 200 propriedades como resistência de silicatos, larguras equivalentes de PAHs e luminosidade, bem como modelos obtidos a partir do espectro médio de populações específicas. Neste trabalho, foram utilizados dados de galáxias retirados do projeto Spitzer/IRS ATLAS que fazem parte de uma amostra classificada como dominadas por Starbursts (MIR SB), de acordo com os parâmetros derivados por Hernán-Caballero e Hatziminaoglou (2011). Sendo assim, a decomposição espectral é realizada ajustando a faixa de *restframe* de 5–15  $\mu m$  do espectro a um  $F_\lambda(\lambda)$  parametrizado da forma:

$$F_\lambda(\lambda) = e^{-b\pi(\lambda)} [a_1 f_{\text{AGN}}(\lambda) + a_2 f_{\text{HII}}(\lambda) + a_3 f_{\text{PDR}}(\lambda)] \quad (2.1)$$

Onde os parâmetros livres ( $b, a_1, a_2, a_3$ ) são calculados usando um valor de profundidade de Levenberg–Marquardt (método de otimização computacional). A decomposição de espectros MIR em vários componentes espectrais é uma ferramenta poderosa que pode fornecer uma visão considerável sobre a física das fontes (Brotherton et al., 2001; Tran et al., 2001). Os termos da equação são representados pelos espectros de 3 objetos vistos na imagem 2.2. Em suma, a figura 2.2 mostra a distribuição dos três componentes espectrais na amostra, o quasar 3C273 para  $f_{\text{AGN}}$ , regiões próximas de estrelas OB na galáxia M17 para  $f_{\text{HII}}$  e a região de fotodissociação na nebulosa de reflexão NGC 7023 para  $f_{\text{PDR}}$ .

As figuras 2.3, 2.4 e 2.5, localizadas à direita, apresentam os espectros de galáxias

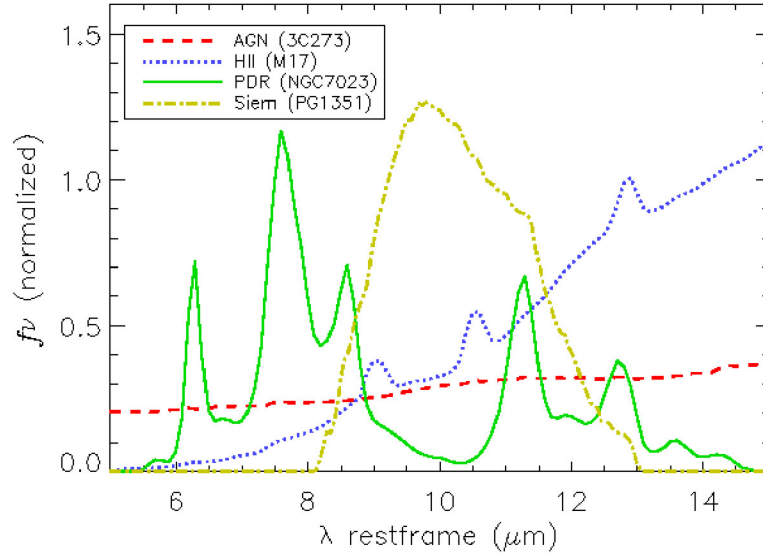


Figura 2.2: Espectros de 5–15 $\mu$ m dos modelos AGN, HII e PDR usados na decomposição espectral. O modelo de emissão de silicato usado no modelo alternativo de decomposição espectral para fontes de emissão de silicato também é mostrado. Fonte: Hernán-Caballero e Hatziminaoglou (2011)

utilizadas neste trabalho, a classe dominadas por Starbursts, composta por 16, a classe dominadas por SY I, composta por 11 e a classe dominadas por SY II, composta por 53 objetos. Todos os espectros foram normalizados em 7 microns. Já as figuras 2.3, 2.4 e 2.5 localizadas à esquerda representam os objetos da amostra estudada.

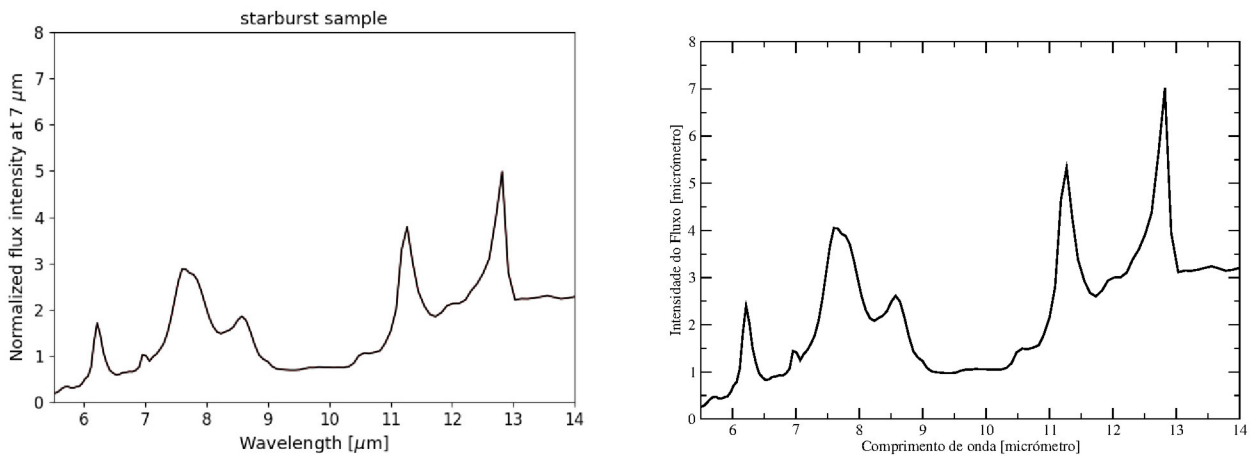


Figura 2.3: A imagem da esquerda é o Espectro IRS médio de 16 galáxias Starbursts e a direita é o objeto NGC1614, Starburst da amostra estudada. Fonte: o autor 2022.

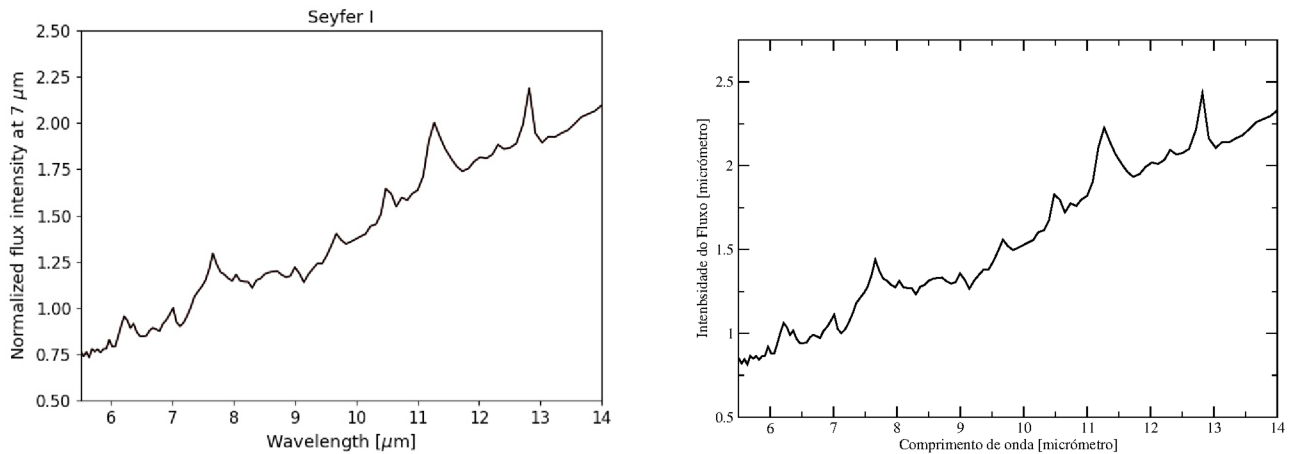


Figura 2.4: A imagem da esquerda é o Espectro IRS médio de 11 galáxias Sy I e a direita é o objeto NCG 4051, Sy I da amostra estudada. Fonte: o autor 2022.

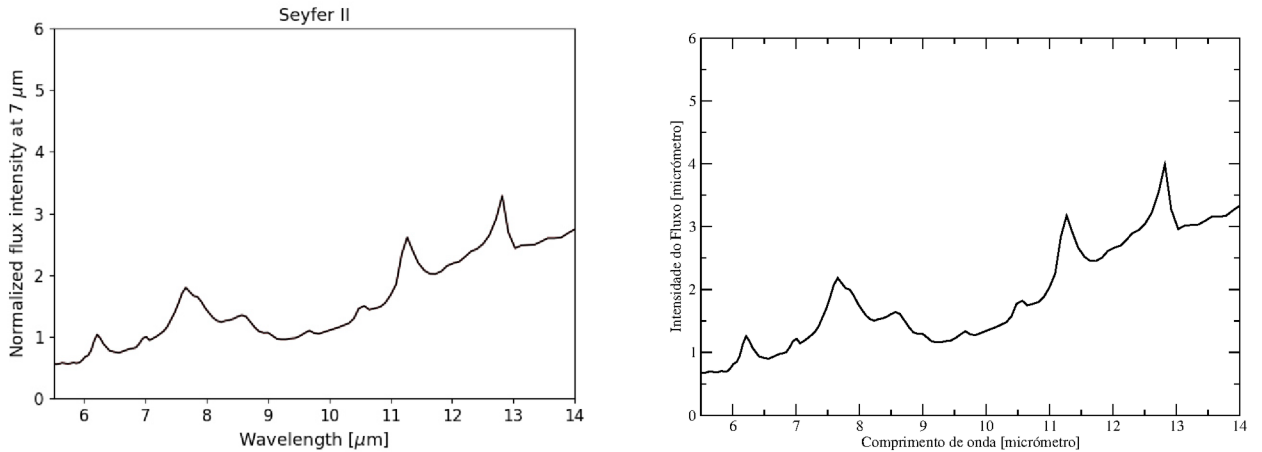


Figura 2.5: A imagem da esquerda é o Espectro IRS médio de 52 galáxias Sy II e a direita é o objeto Mrk 1066, Sy II da amostra estudada. Fonte: o autor 2022.

### 2.2.0.1 A Amostra de Galáxias Ativas

**NGC 1614** é uma galáxia ativa localizada na direção da constelação de Eridanus, ela foi descoberta por Lewis A. Swift em 1885 no qual, devido ao seu ao seu passado turbulento e sua aparência atual, os astrônomos classificam-na como uma galáxia peculiar, uma galáxia starburst e uma galáxia infravermelha luminosa, deveras, é a segunda galáxia mais luminosa num raio de 250 milhões de anos-luz. Classifica-se como uma galáxia espiral barrada (SB(s)c Pec), onde o '(s)' significa que ela não possui uma estrutura semelhante a um anel ao redor do núcleo, enquanto o 'c' descreve a estrutura do braço espiral como sendo frouxamente enrolada e o 'Pec' é a abreviação da natureza peculiar da galáxia.

**NGC 4051** trata-se de uma galáxia que possui um núcleo ativo tipo Sy I. É uma Galáxia Espiral Intermediária na Ursa Maior é classificada como Espiral Intermediária (SABb) de acordo com a classificação morfológica das galáxias de Hubble e de Vaucouleurs, foi descoberta por John Herschel em 1788 a NGC 4051 está situada ao norte do equador celeste e, como tal, é mais facilmente visível do hemisfério norte.

**MRK 1066** refere-se de uma galáxia Sy II. Classifica-se como SBO de acordo com a classificação morfológica de galáxias de Hubble e de Vaucouleurs e esta localizada a uma distância de 48,6 Mpc que abriga um núcleo Sy II, um estudo mais detalhado desta galáxia é apresentado por (Riffel e Storchi-Bergmann, 2011)

### 2.3 *Decomposição espectral das linhas iônicas e moleculares usando pahfitMCMC*

O pahfitMCMC é uma ferramenta que usa uma versão Python do código PAHFIT (desenvolvido por Sales et al., 2015) no qual decompõe os espectros Spitzer IRS de fontes de emissão de PAH, com ênfase especial na recuperação cuidadosa da absorção ambígua de silicatos e nas características de emissão de linhas iônicas e moleculares.

O PAHFIT é composto por linhas rotacionais de  $H_2$ , linhas de baixo potencial de ionização, contínuo da poeira, emissão da poeira devido aos grãos de silicato, outra, contribuição da emissão observada nos espectros do IRS provem das assinaturas das bandas de emissão de PAHs, que são representadas por perfis de Drude. O código executa um ajuste  $X^2$  do fluxo emergente como a soma dos seguintes componentes:

$$I_\nu = \left[ \tau_\star B_\nu(T_\star) + \sum_{m=1}^M \tau_m \frac{B_\nu(T_m)}{(\lambda/\lambda_0)^2} + \sum_{r=1}^R I_r(\nu) \right] \frac{(1 - e^{-\tau_\lambda})}{\tau_\lambda} \quad (2.2)$$

Onde  $B_\nu$  é a função de corpo negro, a temperatura do contínuo estelar é  $T_\star = 5000K$ ,  $T_m = 40; 50; 65; 90; 135; 200; 300K$  são temperaturas contínuas de poeira térmica que podem ser modificadas,  $I_r(\nu)$  são contribuições das emissões de linhas rotacionais do  $H_2$ , consiste em 18 linhas de emissão modeladas modeladas como perfis Gaussianos e 25 feixes de emissão de PAH modelados como perfis de Drude,  $\tau_\lambda$  a opacidade da poeira, normalizada em  $\lambda_0 = 9,7\mu$ , os parâmetro de entrada são os mesmos utilizados por Sales et al. (2010).

Em suma, o objetivo de qualquer código é decompor os espectros IRS SL/LL e calcular as propriedades das linhas de emissão e características PAH. O pahfitMCMC também calcula índices de silicato com base no espectro subtraído de linha;

O pahfitMCMC é uma ferramenta que usa uma versão Python do código PAHFIT (Smith et al., 2007), ou seja uma versão modificada, ele é um modelo de decomposição robusto empregado pela primeira vez para estimar os pontos fortes de características fracas e combinadas dos espectros Spitzer/IRS de baixa resolução no regime MIR (Smith et al., 2007).

Sendo que no pahfitMCMC, existem duas modificações primárias sobre o PAHFIT original (ferramenta IDL), a primeira é que foi incluída características espectrais adicionais que podem contribuir para os espectros infravermelhos de AGNs, ou seja, linhas de estrutura fina de alta ionização e um modelo simples para emissão de silicato quente e opticamente fino (Gallimore et al., 2010), em segundo lugar foi adotado uma abordagem MCMC (Markov Chain Monte Carlo), para estimação de parâmetros. Para isso utilizou-se o algoritmo DREAM(Z) de Ter Braak e Vrugt (2008), no qual as amostras foram aceitas ou rejeitadas usando o algoritmo Metropolis (Metropolis et al., 1953). Em síntese, o pahfitMCMC relata intensidades de linha ajustadas e larguras equivalentes para linhas de emissão estreitas, intensidades de linha ajustadas e larguras equivalentes para características de PAH e silicato, um espectro subtraído de linha para cada fonte e estimativas de erro marginalizado Bayesiano para todos os ajustes, as imagens 2.6, 2.7, 2.8 mostram um exemplo de ajustes espectrais feito pelo pahfitMCMC.

A linha vermelha é o ajuste total, a linha azul escuro é a distribuição de energia espectral subtraída da linha menos qualquer componente da lei de potência, a linha roxa é um componente da lei de potência (provavelmente associado à cauda de Rayleigh-Jeans de starlight), a linha verde representa as características do silicato, a azul clara representa as linhas de emissão das bandas de PAHs e a amarela representa as estreitas linhas de ionização.

A distribuição de energia radiante, representada em termos de fluxo radiante por unidade de frequência,  $f_\nu$ , por unidade de comprimento de onda,  $\lambda$ , é uma escolha comum na espectroscopia no infravermelho. Essa abordagem é adotada devido à relação linear entre a energia do fóton e a frequência da radiação. Como a espectroscopia no infravermelho é realizada com base em medidas de comprimento de onda, representar o espectro nesse

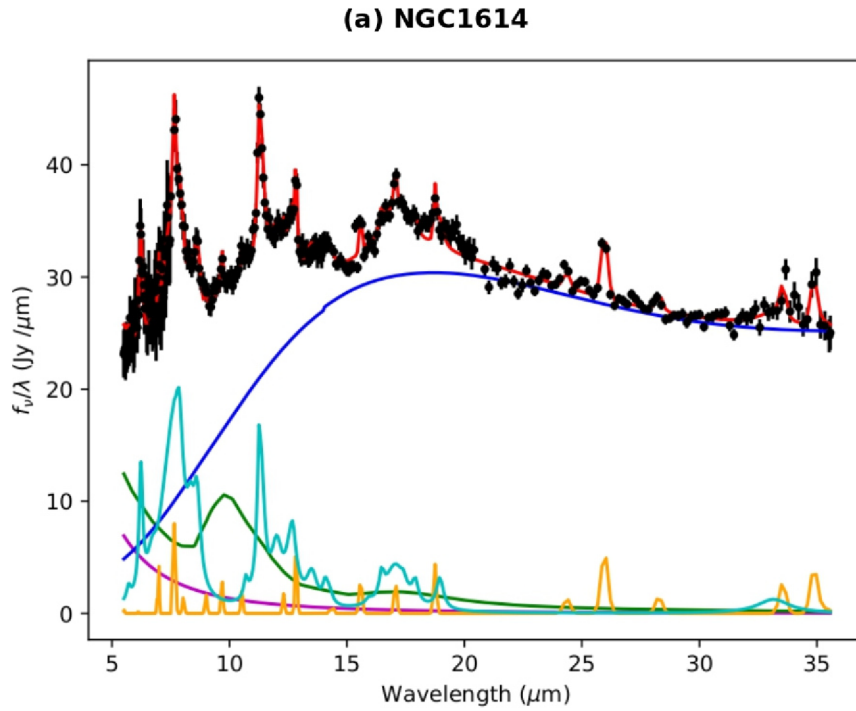


Figura 2.6: Ajuste de linha espectral para NGC1614 utilizando o código pafitMCMC

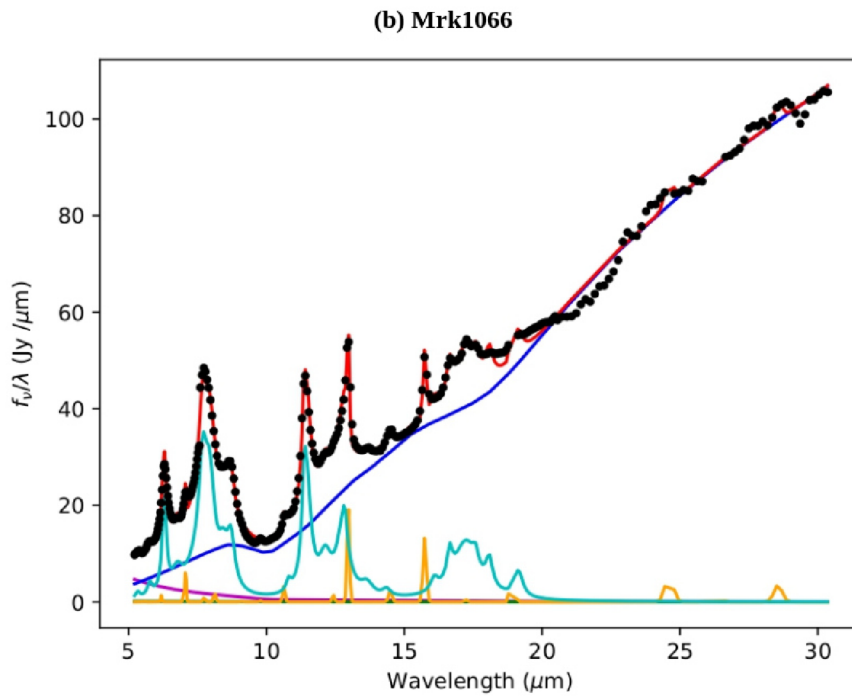


Figura 2.7: Ajuste de linha espectral para Mrk1066 utilizando o código pahfitMCMC

formato,  $\frac{f_\nu}{\lambda}$ , torna-se conveniente para análises nesse campo.

O código PAHFIT foi projetado principalmente para uso com espectros IRS de baixa resolução Spitzer (5-35 microns), é composto por um contínuo da poeira em equilíbrio

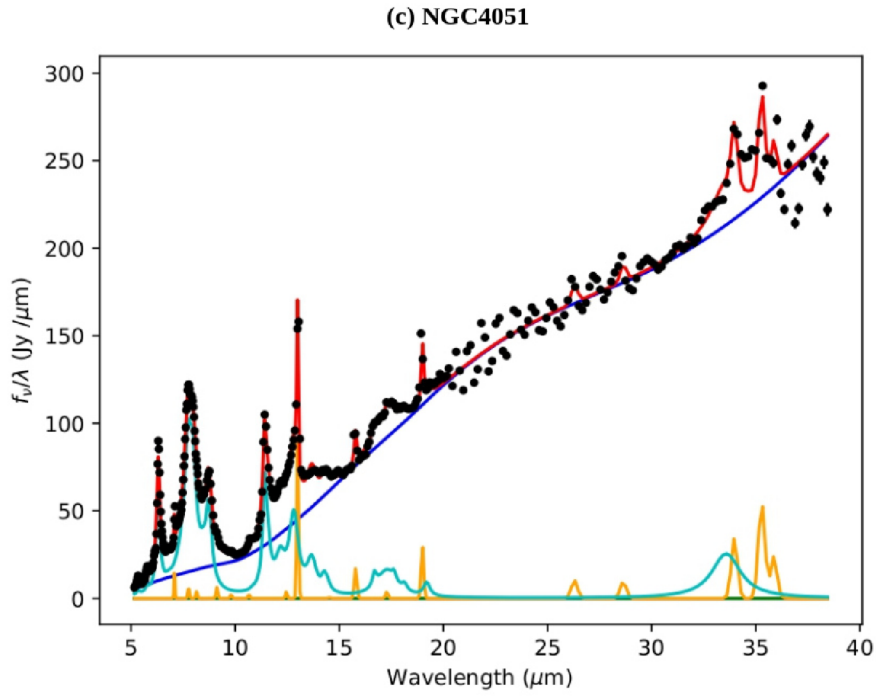


Figura 2.8: Ajuste de linha espectral para Mrk1066 utilizando o código pahfitMCMC

térmico, contínuo devido a luz estelar, linhas puramente rotacionais do hidrogênio molecular ( $H_2$ ), linhas de emissão iônicas, bandas de PAHs que podem ser individuais e/ou não resolvidas e emissão da poeira devido aos grãos de silicate.

- **Contínuo Estelar:** A emissão infravermelha de populações estelares mais antigas no código PAHFIT é representada pela emissão de corpo negro em temperatura fixa  $T_\star = 5000$  K. Esta temperatura foi encontrada para melhor representar o contínuo estelar em médias distribuições de energia espectral (Leitherer et al., 2001).
- **Contínuo Térmico da Poeira:** Essa componente é representada por corpos negros modificados em temperaturas fixas 35k, 40k, 50k, 65k, 90k, 135k, 200k e 300K normalizados em 9,7 microns.
- **Linhas Espectral:** Uma coleção diversificada de linhas espectrais é emitida no MIR sondada pelo IRS, incluindo as linhas rotacionais puras  $H_2S(0) - H_2S(6)$  de hidrogênio molecular, e linhas iônicas.
- **Moléculas de PAHs:** As características da poeira são representadas por Drude individuais e misturados perfis, definidos por :

$$I_{\nu}^{(r)} = \frac{b_r \gamma_r^2}{(\lambda/\lambda_r - \lambda_r/\lambda)^2 + \gamma_r^2} \quad (2.3)$$

onde  $\lambda_r$  é o comprimento de onda central,  $\gamma_r$  é o FWHM fracionário e  $b_r$  é a intensidade central

## 2.4 Decomposição das Bandas de PAHs na Amostra de Galáxias Ativas

Usando o código de decomposição espectral PAHFIT, como já mencionado, é um programa idealizado especialmente para os espectros no MIR observados com o IRS. A partir das decomposições espectrais de melhor ajuste, usando o código PAHFIT, os resultados obtidos das galáxias NGC 1614, NGC 4051 e Mrk 1066 são mostrados na figura 2.9.

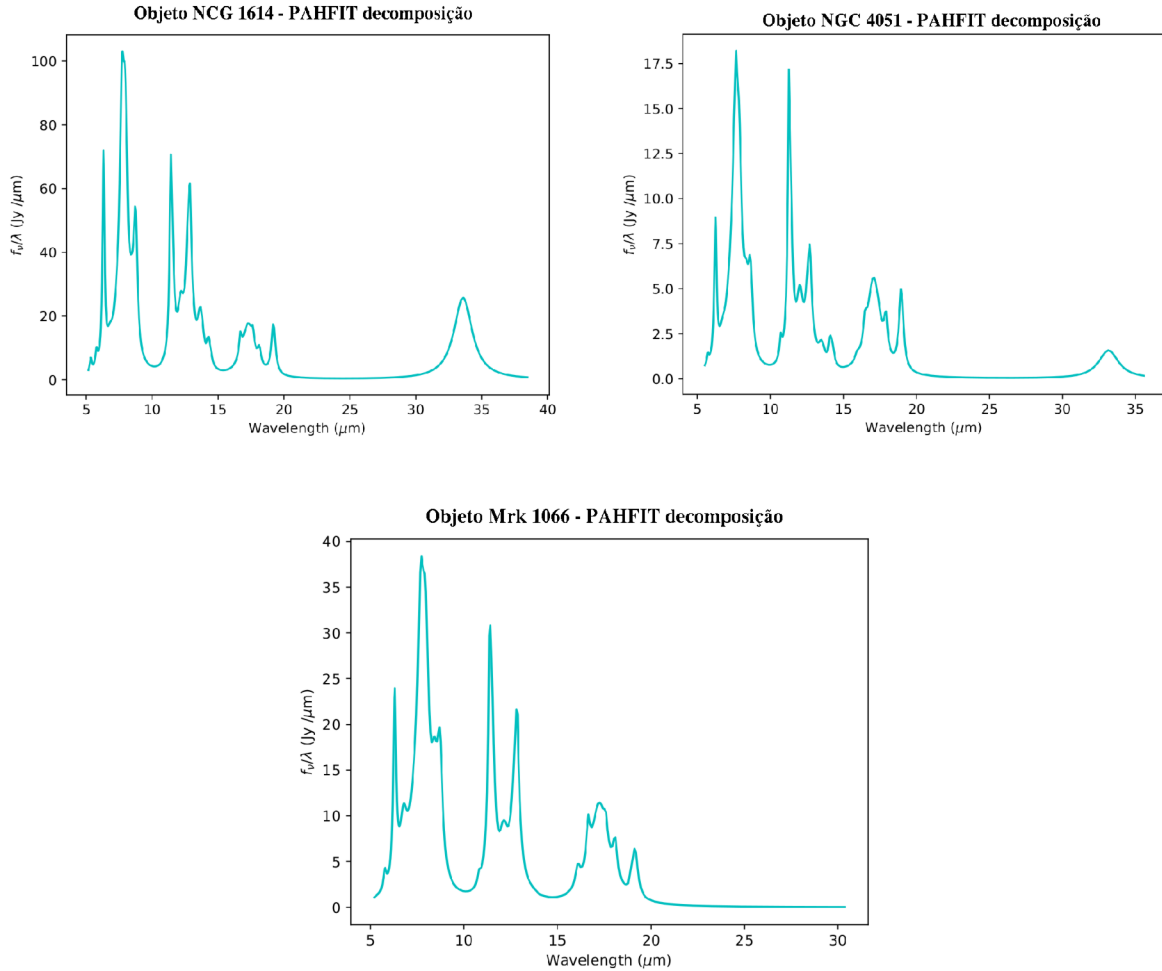


Figura 2.9: Resultado da decomposição PAHFIT do objeto NGC 1614, NGC 4051 e Mrk 1066 de 5 a 35  $\mu\text{m}$ , a cor azul clara representa as linhas de emissão das bandas de PAHs.

Pode-se confirmar segundo Sales (2012), que os PAHs também são encontrados em

galáxias ativas no qual a autora dialoga que para uma amostra de 171 galáxias próximas observadas com o IRS/Spitzer, onde 80% das Sy II e 100% das Starburst da amostra apresentavam em seu espectro bandas de PAH em 6.2, 7.7, 6.6, 11.2 e 12.7 $\mu m$  enquanto em somente 50% das Sy I foram detectadas as bandas em 6.2 e 8.6 $\mu m$ .

Logo após feita a decomposição espectral (pahfitMCMC), onde foi isolado as emissões iônicas e moleculares presentes nos espectros das galáxias ativas, faz necessário isolar os modos vibracionais apenas das bandas de PAHs dos espectros observados e foi utilizado a metodologia amplamente aceita na literatura proposta por (Peeters et al., 2017, e referências).

Essa decomposição foi realizada utilizando uma função spline feito através de um algoritmo em python disponibilizado por Canelo et al. (2018, 2021); Silva-Ribeiro et al. (2022b). Esse código foi utilizado para ajustar o continuum da galáxia NGC1614 (ver figura 2.10) usando uma função spline com pontos de ancoragem em aproximadamente 5.57, 5.95, 6.63, 6.97, 8.3, 8.5, 9.15, 9.4, 10.15, 10.9, 11, 11.9, 12.33, 13.36, 14, 14.73, 15.2  $\mu m$ . A galáxia NGC 4051 na figura 2.11, foi ajustado com uma spline com pontos de ancoragem em aproximadamente 5.58, 5.83, 6.87, 7.17, 8.479, 9.4, 9.9, 10.2, 10.5, 10.9, 11.75, 12.3, 13.1, 13.9, 14.7, 15.  $\mu m$  e a galáxia Mrk 1066 (figura 2.12) foi ajustado com uma spline com pontos de ancoragem em aproximadamente 5.21, 5.4, 5.97, 6.57, 7.038, 8.33, 8.57, 8.81, 8.9, 9.17, 9.3, 9.6, 9.9, 10.2, 10.5, 11, 11.9, 12.32, 13.2, 13.35, 13.5, 13.9, 14.2, 14.73, 15.14  $\mu m$ .

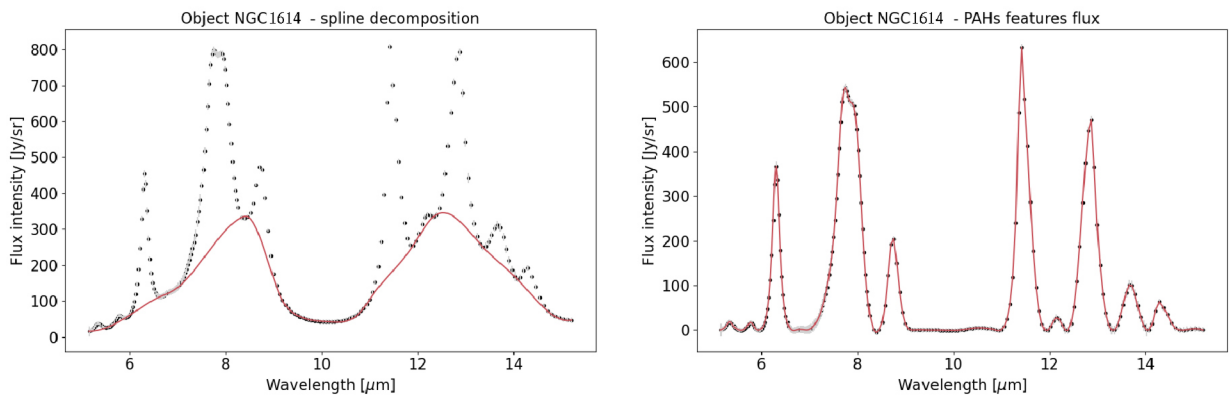


Figura 2.10: A imagem da esquerda é o Spline contínuo para um objeto com os platôs PAH da galáxia NGC 1614, a linha vermelha representa a decomposição spline do contínuo. Os pontos de dados são representados pelos pontos com as barras de erro verticais como incertezas. A imagem da direita é a Decomposição spline do contínuo da galáxia.

As figuras 2.10, 2.11 e 2.12 mostram espectros típicos para NGC 1614, NGC 4051 e

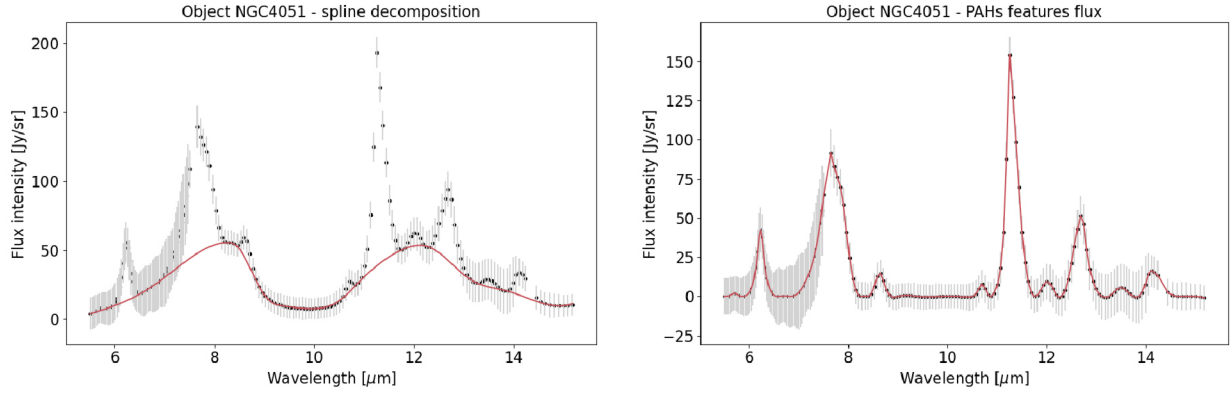


Figura 2.11: A imagem da esquerda é o Spline contínuo para um objeto com os platôs PAH da galáxia NGC 4051, a linha vermelha representa a decomposição spline do contínuo. Os pontos de dados são representados pelos pontos com as barras de erro verticais como incertezas. A imagem da direita é a Decomposição Spline do contínuo da galáxia.

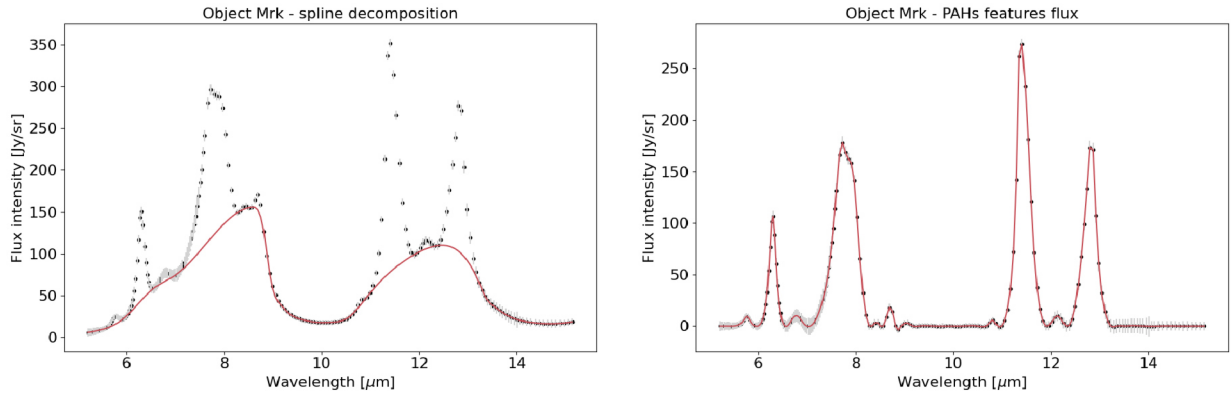


Figura 2.12: A imagem da esquerda é o Spline contínuo para um objeto com os platôs PAH da galáxia Mrk 1066, a linha vermelha representa a decomposição spline do contínuo. Os pontos de dados são representados pelos pontos com as barras de erro verticais como incertezas. A imagem da direita é a Decomposição Spline do contínuo da galáxia.

Mrk 1066, as bandas principais de PAH em 6.2, 7.7, 8.6 e 11.2  $\mu m$ , as bandas mais fracas são detectadas em 5.7, 6.0, 11.0, 12.0, 12.7, 13.5, 14.2, 15.8, 16.4, 17.4 e 17.8  $\mu m$ , essas bandas de PAH estão situados no topo de amplos platos de emissão em aproximadamente 5-10, 10-15 e 15-18  $\mu m$  no qual também se confirma na literatura essas características de emissão de PAH em Peeters et al. (2017) e Sales (2012).

## 2.5 Modelagem Molecular usando Teoria do Funcional de Densidade

A teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês “*Density Functional Theory*”) é uma abordagem teórica para o cálculo de propriedades de sistemas moleculares e materiais sólidos. A DFT é baseada no Teorema de Hohenberg-Kohn, que estabelece que a densidade eletrônica contém toda a informação necessária para descrever completamente o estado fundamental de um sistema. Na DFT, a energia total do sistema é expressa como uma função da densidade eletrônica, chamada de funcional da densidade. A partir dessa função, é possível calcular propriedades como a energia de ligação, as estruturas moleculares e as propriedades espectroscópicas. A DFT é amplamente utilizada em física, química e ciência dos materiais, e é um método importante para a simulação de materiais e moléculas em computadores.

Em forma geral, as simulações computacionais no formalismo da DFT, foram realizadas para a determinação das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais que tem desempenhado um papel crescente na ciência, a DFT é um método de estudos de sistemas interagentes, próspera para calcular a estrutura eletrônica das moléculas, dos átomos e sólidos, o objetivo deste formalismo é compreender quantitativamente as propriedades dos materiais a partir das leis fundamentais da mecânica quântica. Criada por Walter Kohn, na década de 60, a DFT é uma teoria revolucionária, em 1964 o trabalho dos Físicos P. Hohenberg e W. kohn demonstra, formalmente, que a energia total do sistema é uma função da densidade eletrônica no estado fundamental (Hohenberg e Kohn, 1964). De tal forma, o DFT é um método de estudo de sistemas interagentes, portanto, devido à complexidade de alguns sistemas, é necessário o uso de simulações computacionais para entender os processos moleculares. A equação de Schrödinger é o ponto crucial  $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$ , onde  $\hat{H}$  retrata o hamiltoniano do sistema, quando aplicado em  $\Psi(r)$  nos dá a respectiva energia desse sistema. Sendo assim, os métodos tradicionais de estrutura eletrônica tentam encontrar soluções aproximadas para a equação de Schrödinger de N elétrons e M núcleos interagindo movendo-se em um ambiente externo, como queremos modelar sistemas moleculares o hamiltoniano é descrito da seguinte maneira:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \quad (2.4)$$

Onde  $\hat{T}_N$  é a energia cinética dos núcleos,  $\hat{T}_e$  a energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_{NN}$  a

energia potencial de repulsão núcleo-núcleo,  $\hat{V}_{Ne}$  a energia de atração elétron-núcleo e por fim o quinto termo  $\hat{V}_{ee}$  se refere a interação repulsiva entre elétrons. De maneira explícita o hamiltoniano 2.4 é escrito como :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - r_i|} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Onde  $\hbar$  é a constante de Planck normalizada,  $R_{\alpha\beta}$  é a distância entre os núcleos,  $Z_{\alpha}$  e  $Z_{\beta}$  correspondem aos números atômicos dos núcleos,  $m_e$  à massa dos elétrons,  $e$  a carga do elétron e,  $r_{ij}$  a distância entre os elétrons. Ao considerar o hamiltoniano, devemos perceber que a equação de Schrödinger da forma como esta não possui solução analítica, sendo que na equação de Schrödinger levam a aproximação conhecidas como Born-Oppenheimer, Hartree, Thomas-Fermi e a DFT.

A DFT utiliza a função densidade eletrônica em vez da função de onda para definir os componentes do Hamiltoniano e encontrar a energia total do sistema, incluindo as energias de troca e correlação. A escolha do funcional de troca e correlação é crucial na DFT, pois existem muitos funcionais disponíveis para calcular as propriedades de sistemas moleculares. É importante levar em consideração as propriedades físicas e químicas relevantes ao selecionar um funcional, já que um determinado funcional pode produzir resultados precisos para uma propriedade eletrônica, mas valores incorretos para outra. Em resumo, a aproximação da DFT é baseada no funcional de troca e correlação, e escolher o funcional adequado é um dos aspectos mais críticos da aplicação da DFT.

### 2.5.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A DFT se tornou uma das ferramentas mais utilizadas nos últimos anos e vem se tornando cada vez mais utilizada em diversas aplicações, como por exemplo na astrofísica. A DFT tem como desafio principal, tentar descrever todas as propriedades de um sistema multieletrônico em termos da densidade eletrônica, no qual ficou mais claro nas teorias de Thomas-Fermi e Thomas-Fermi-Dirac. Em 1964 o Teorema publicado de Hohenberg-Kohn (HK) é uma formulação da DFT como uma teoria exata de sistemas de muitos objetos, vale ressaltar que HK consideraram um sistema pelo seguinte Hamiltoniano não relativístico. A DFT foi estabelecida a partir dos dois teoremas de HK, este teorema permitiu reformular

o problema de muitos elétrons interagindo em um potencial externo usando a densidade eletrônica como variável básica.

- O primeiro Teorema apresenta que: a densidade de carga do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  de um sistema de elétrons interagentes em um dado potencial externo, determina unicamente esse potencial  $V_{ext}(\vec{r})$ . Por conseguinte, o hamiltoniano e todas as características dele resultantes podem ser obtidas a partir da densidade eletrônica.
- O segundo Teorema trata que: Semelhante aos orbitais moleculares da função de onda, o funcional densidade também pode ser obtido pelo método variacional.

Por esse trabalho Walter Kohn , em 1998, ganhou o Prêmio Nobel de Química por suas contribuições no desenvolvimento de métodos computacionais aplicados em química quântica. Vale ressaltar, que um importante avanço na aplicação da Teoria do Funcional da Densidade foi advento das equações de Kohn-Sham.

### 2.5.2 Aproximações dos potenciais de troca e correlação

Dentro da DFT, as aproximações para o funcional de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$  são de extrema importância, portanto, a qualidade dos cálculos depende de uma boa aproximação de  $E_{xc}[\rho]$  , e muitas pesquisas têm sido feitas para obter aproximações cada vez mais precisas. Na construção de funcionais são feitos alguns tipos de aproximações, as mais utilizadas para funcionais de troca e correlação são: a aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), a aproximação da Densidade Local (LDA) e os funcionais híbridos como o B3LYP. O método utilizado neste trabalho para modelar os aspectos estruturais faz uso do funcional híbrido B3LYP, este método é notadamente o mais popular método e notadamente o mais popular dentro da DFT que relaciona-se com a solução exata do problema de muitos elétrons.

$$E_{xc} = (1 - a_0)E_x^{LDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + a_cE_c^{LYP88} + (1 - a_c)E_c^{VWN80} \quad (2.6)$$

Onde os três primeiros termos são as aproximações LDA, HF e B88 (ver mais em Kohn e Sham, 1965; Hartree e Fock, 1937; Becke, 1988) para interação de troca, já os dois últimos termos são aproximações de Lee et al. (1988) e Vosko et al. (1980) para correlação eletrônica, os coeficientes  $a_0 = 0,2$  ,  $a_x = 0,72$  e  $a_c = 0,81$  são parâmetros definidos experimentalmente. O Funcional B3LYP é o que mais se adequa a modelagem de moléculas orgânicas e é o que usamos neste trabalho.

## 2.6 Modelagem Computacional dos Modos Vibracionais dos PAHs

Nesta seção será apresentado a metodologia utilizada para realizar a modelagem computacional dos PAHs para serem comparadas com os dados das galáxias ativas da nossa amostra. O primeiro passo a ser realizado é a construção dos orbitais das moléculas Corono, Pireno e Naftaleno, foi utilizada a plataforma Gabedit na qual é um software livre que consiste em uma interface gráfica de usuário para pacotes de química computacional como deMon2k, Gamess-US, Gaussian, Molcas, Molpro, MPQC, MOPAC, Orca, PCGamess e Q-Chem. Essa plataforma possibilita a construção de moléculas e examiná-las em 3D, os gráficos podem ser explorados para varios formatos, incluindo animações.

O Gabedit permite construir uma molécula e examiná-la em três dimensões como por exemplo:

**Naftaleno:** PAH, é composto por duas estruturas aromáticas que permite uma ligação dupla e dois átomos de carbono em comum, sua formula é  $C_{10}H_8$ , ver figura 2.13.

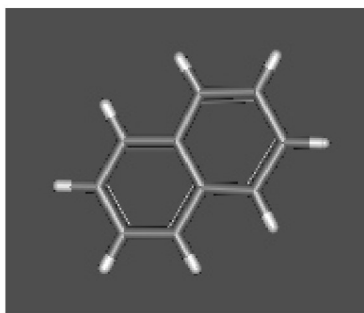


Figura 2.13: Molécula de Naftaleno.

**Pirene:** é um PAH ele é composto por quatro anéis de benzeno fundidos, resultando em um sistema aromático plano, sua fórmula química é  $C_{16}H_{10}$ , ver figura 2.14.

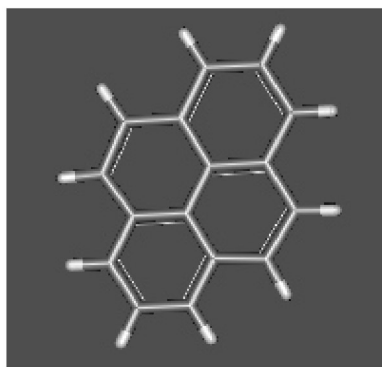


Figura 2.14: Molécula de Pireno.

**Coroneno:** é um PAH ele é composto por setes anéis de benzeno, sua fórmula química é  $C_{24}H_{12}$ , ver figura 2.15.

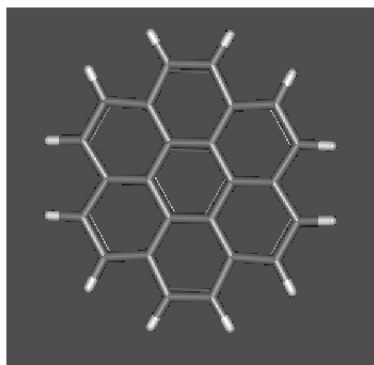


Figura 2.15: Molécula de Coroneno.

Várias possibilidades são oferecidas pelo Gabedit, ele pode exibir uma variedade de resultados de cálculo incluindo suporte para a maioria dos principais formatos de arquivo molecular. "

As simulações computacionais apresentadas neste trabalho foram realizadas usando o formalismo da teoria funcional da densidade GGA(DFT -GGA) com o funcional B3LYB (denotando a combinação do funcional de troca de Becke (1988) com o funcional de correlação de Miehlich et al. (1989), os funcionais GGA ( aproximação generalizada do gradiente da densidade ou generalized gradient approximation) são bastante precisos nos cálculos de energia até o ponto das ligações químicas.

O pacote computacional ORCA foi instalado para a realização dos cálculos teóricos, o mesmo é um pacote de química quântica no qual apresenta praticamente todos os métodos modernos de estrutura eletrônica (como pro exemplo DFT). ORCA é considerado uma ferramenta interdisciplinar, o mesmo é lançado como binários pré-compilados sem custo para uso em pesquisa acadêmica.

Este software frequentemente tem sido utilizado com sucesso para descrever materiais mais complexos, todos os cálculos foram realizados empregando o pacote computacional ORCA. Na tabela 2.1 estão os principais parâmetros utilizados para o cálculo, no qual foi escolhido pelo fato de estar-se trabalhando com espectros eletromagnéticos.

Após fazer todos os processos de escolha dos parâmetros que mais se adaptem ao código ORCA a ferramenta inicia o processo de cálculo numérico.

*Tabela 2.1 - Parâmetros ORCA*

| Parâmetros de entrada para o cálculo no ORCA |                    |
|----------------------------------------------|--------------------|
| Tipo de Trabalho                             | Frequência         |
| Tipo de Método                               | Funcionais Híbrido |
| Método                                       | B3LYP              |
| Estado excitado                              | Não                |
| Função de Base                               | 6-31G**            |

## Resultados e Discussões

Após seguir a metodologia descrita no capítulo anterior, este capítulo apresentará os resultados obtidos das moléculas modeladas e a comparação das moléculas de PAHs: Coroneno, Pireno e Naftaleno em galáxias ativas (NGC1614, Mrk1066 e a NGC4051) essas galáxias com emissão dominada por Starburst, Sy I e Sy II foram extraídas do projeto Spitzer/IRS ATLAS (Hernán-Caballero e Hatziminaoglou, 2011), sendo assim, os resultados obtidos e discutidos neste capítulo serão submetidos em breve para uma futura publicação.

### 3.1 *Estudo do Estado de Ionização dos de PAHs Modeladas*

A emissão de PAH é um marcador chave da formação de estrelas, com a luminosidade das bandas de PAH frequentemente usadas como um estimador indireto da taxa de formação de estrelas (Peeters et al., 2017; Sales et al., 2013; Mattila et al., 1996; Canelo, 2018). PAHs são abundantes e onipresentes em quase todos os ambientes astrofísicos (Tielens, 2008), segundo Canelo (2018), eles dominam o aquecimento de gás neutro e o balanço de ionização em nuvens moleculares, e são importantes traçadores de região de formação estelar. Conforme (Berné et al., 2015) como os PAHs são um material dominante e estável espera-se que eles exerçam um papel essencial na física e química.

A primeira etapa deste trabalho foi a modelagem computacional de moléculas orgânicas de PAHs como já mencionado. Vale lembrar que os PAHs são moléculas orgânicas compostas por carbono e hidrogênio ligados na forma de anéis aromáticos e as bandas observadas no MIR são devidas a excitações vibracionais das ligações entre C-C e C-H (Tielens, 2008).

Segundo (Draine, 2010; Li, 2004; Sales et al., 2010) as forças relativas das características de PAH de 3.3, 6.2, 7.7, 8.6 e 11.3  $\mu m$  dependem do tamanho do grão e das condições de

carga. Na figura 3.1 apresentam os resultados obtidos pela nossa modelagem do Naftaleno (neutro e ionizado), Pireno (neutro e ionizado) e Coroneno (neutro e ionizado), todos os resultados obtidos conjunto de bases 6 – 31 $G^{**}$ . Podemos perceber que na primeira figura 3.1 que está localizada no canto superior esquerdo a diferença do naftaleno neutro para o ionizado estão nos comprimentos de onda de 7.6, 8.6 e 11.3  $\mu m$ , na segunda figura 3.1 que está localizada no canto superior direito a diferença do Pireno neutro para o ionizado está mais evidentes nas bandas de 12.1 $\mu m$  e 14.5 $\mu m$ . Na última figura 3.1, que está localizada em baixo a diferença do Coroneno neutro para o ionizado está mais evidentes na banda 11.6  $\mu m$ .

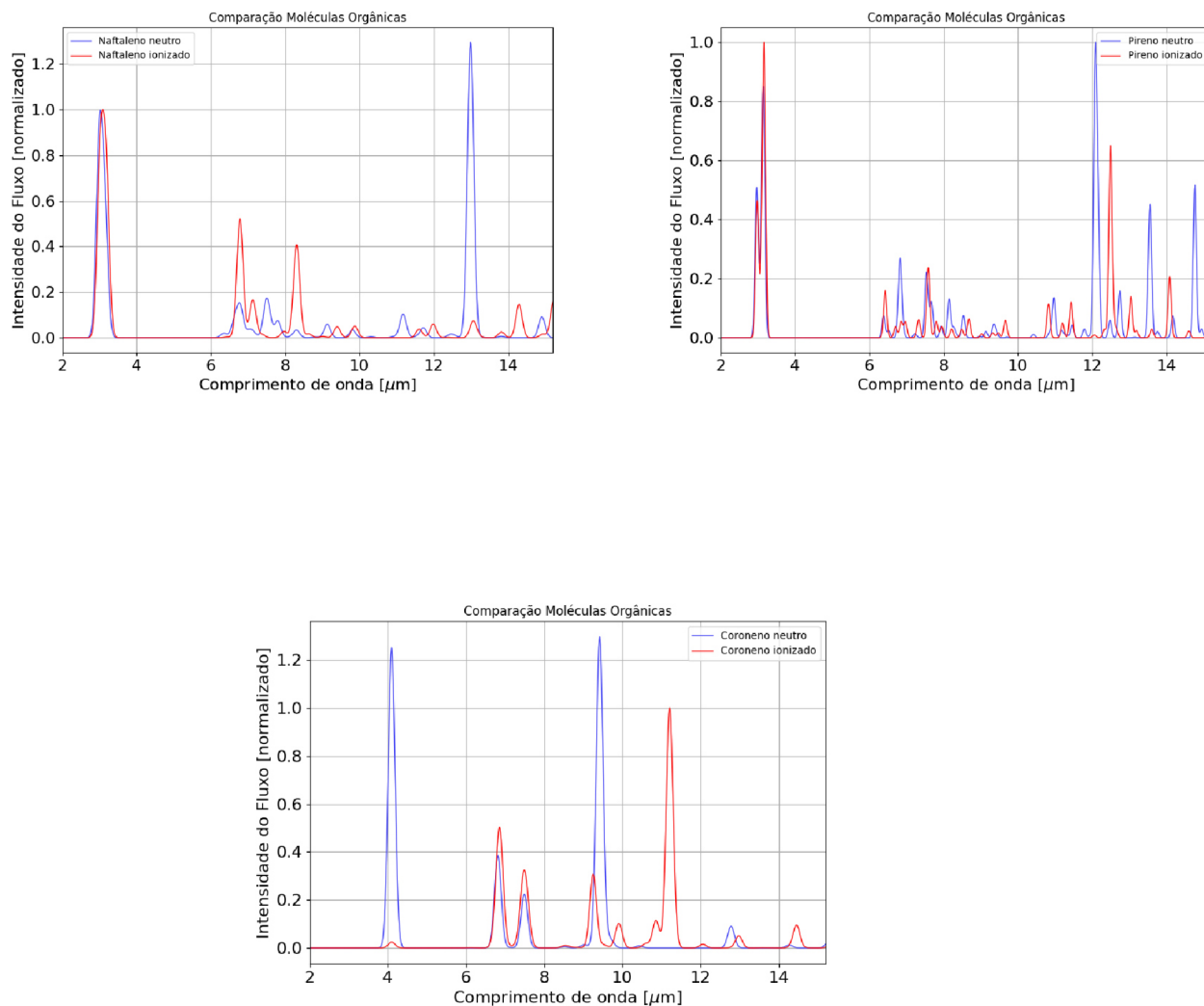


Figura 3.1: A primeira imagem no canto superior esquerdo trata do espectro no IR do PAH Naftaleno, já no canto superior direito trata do espectro no IR do PAH Pireno a imagem abaixo trata do espectros no IR do PAH Coroneno, todos normalizado em 10.2 $\mu m$

Esta região (3.2-3.4 $\mu m$ , 6.1-6.5 $\mu m$ , 6.5-8.5 $\mu m$ , 8.3-8.9 $\mu m$ , 11.0-15.0 $\mu m$ ) corresponde ao

MIR característico das vibrações moleculares (ver mais em (Hudgins et al., 2005)). Nossos dados estão de acordo com Sales (2012), Canelo (2018), Peeters et al. (2017), Draine (2010), no qual ficou evidente na imagem 3.1 que mostra como as forças relativas dessas emissões variam dependendo do tamanho e estado de carga das moléculas de PAH.

### 3.2 Estudo da presença das bandas de PAHs modeladas em galáxias ativas

As figuras 3.2, 3.3 e 3.4 mostram a comparação das moléculas neutras e ionizadas de Naftaleno, Pireno e Coroneno modeladas nesse trabalho com relação as bandas de emissão de PAHs presentes na galáxia Starburst NGC1614. Podemos notar nessas figuras que dentre as moléculas modeladas no estado neutro e ionizado foi identificado bandas aproximadamente coincidentes em comprimentos de onda e intensidades com o espectro molecular da galáxia NGC1614 em  $11,2\mu\text{m}$ ,  $12,5\mu\text{m}$  e  $14,2\mu\text{m}$  do Naftaleno neutro e ionizado e Pireno ionizado, respectivamente (ver figura 3.2 e 3.4).

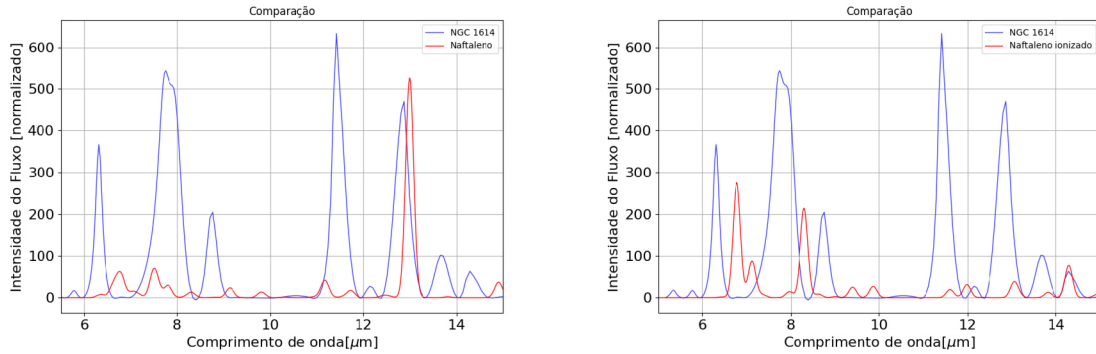


Figura 3.2: À direita modelagem computacional do Naftaleno usando o ORCA neutro (linha azul) e ionizado (à esquerda). As bandas espectrais de PAHs da galáxia Starburst NGC1614 está na cor vermelha em ambos gráficos para comparação. Espectros foram normalizados em  $10,2\mu\text{m}$ .

Através dos resultados da modelagem das 3 moléculas em diferentes estados de ionização (neutro e ionizado) é possível inferir que uma das bandas mais intensas em galáxias, PAH em  $7,7\mu\text{m}$ , não está presente na molécula naftaleno ionizada que é a menor molécula de PAH modelada nesse trabalho (ver figura 3.2). Além disso, os resultados mostraram que as bandas de PAHs presentes na galáxia Starburst NGC1614 não podem ser descrita por apenas uma única molécula, corroborando com estudos prévios (e.g. Sales et al., 2010; Sales, 2012; Peeters et al., 2017; Draine, 2010; Ehrenfreund et al., 2006; Li, 2004).

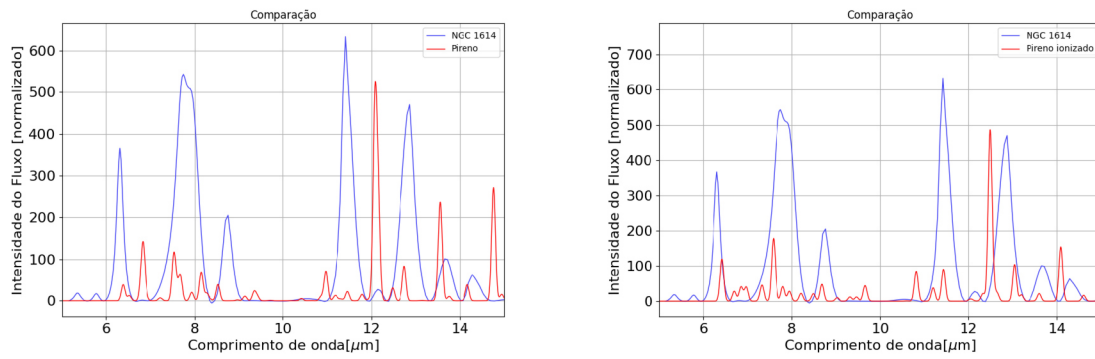


Figura 3.3: O mesmo da figura 3.2 para a molécula Pireno.

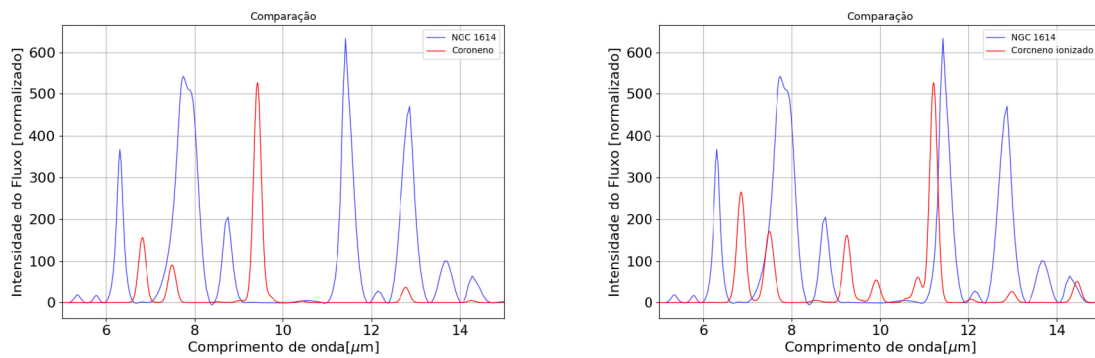


Figura 3.4: O mesmo da figura 3.2 para a molécula Coroneno.

As figuras 3.5, 3.6 e 3.7 mostram comparações das moléculas de PAHs naftaleno, pireno e coroneno neutras e ionizadas modeladas neste trabalho com relação as bandas presentes na galáxia Seyfert I NGC 4051. O resultado dessa análise evidencia uma clara presença da banda de  $11,2 \mu\text{m}$  do coroneno ionizado nos dados observados da galáxia NGC4051 (ver figura 3.7). Também foi possível inferir que a banda de  $11,2 \mu\text{m}$  do coroneno ionizado nessa galáxia é o segundo perfil mais intenso.

Além disso, podemos inferir que há contribuição para a banda de PAH em  $7,7 \mu\text{m}$  da galáxia NGC 4051 das três moléculas modeladas, entretanto, a maior intensidade de contribuição foi encontrada na molécula de coroneno ionizado que é a maior molécula modelada neste estudo. Ademais, é possível ressaltar que o naftaleno ionizado foi a molécula que menos contribuiu para as bandas de emissão de PAHs presentes na galáxia Sy I NGC 4051, onde, é possível perceber apenas bandas tênue em  $12 \mu\text{m}$  e  $14,2 \mu\text{m}$ .

Além disso, podemos inferir que há contribuição para a banda de PAH em  $7,7 \mu\text{m}$  da galáxia NGC 4051 das três moléculas modeladas, entretanto, a maior intensidade de

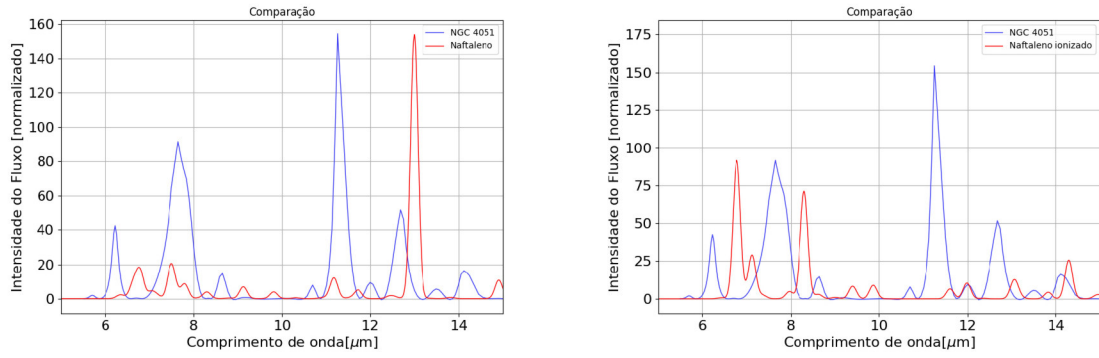


Figura 3.5: À direita modelagem computacional do Naftaleno usando o ORCA neutro (linha azul) e ionizado (à esquerda). As bandas espectrais de PAHs do objeto NGC4051 está na cor azul em ambos gráficos para comparação. Espectros foram normalizados em  $10.2\mu\text{m}$ .

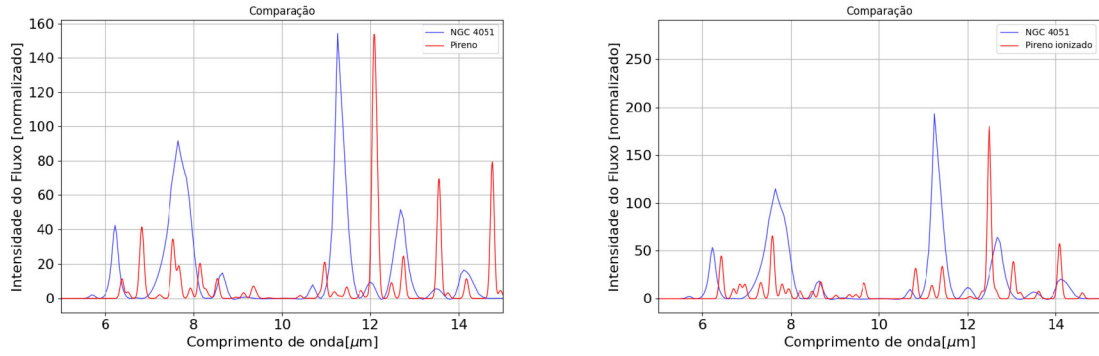


Figura 3.6: O mesmo da figura 3.5 para a molécula Pireno.

contribuição foi encontrada na molécula de coroneno ionizado que é a maior molécula modelada neste estudo. Ademais, é possível ressaltar que o naftaleno ionizado foi a molécula que menos contribuiu para as bandas de emissão de PAHs presentes na galáxia Sy I NGC 4051, onde, é possível perceber apenas bandas tênue em  $12\mu\text{m}$  e  $14,2\mu\text{m}$ .

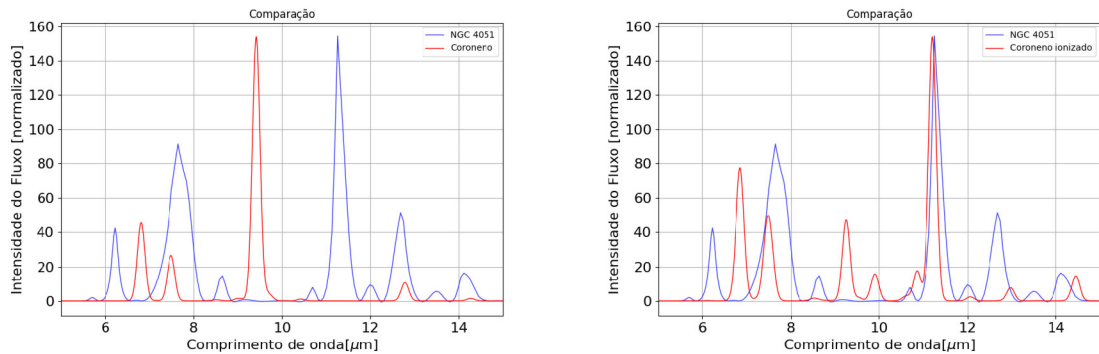


Figura 3.7: O mesmo da figura 3.5 para a molécula Coroneno.

As figuras 3.8, 3.9 e 3.10 mostram a comparação das moléculas de PAHs modeladas com relação as observadas na galáxia Sy II Mrk 1066. Assim como notado, anteriormente, na comparação entre os espectros modelados e observados nas galáxias Starburst e Sy I deste estudo, também é evidente a presença da emissão do coroneno ionizado em  $11,2\mu\text{m}$  na galáxia Sy II (Mrk 1066).

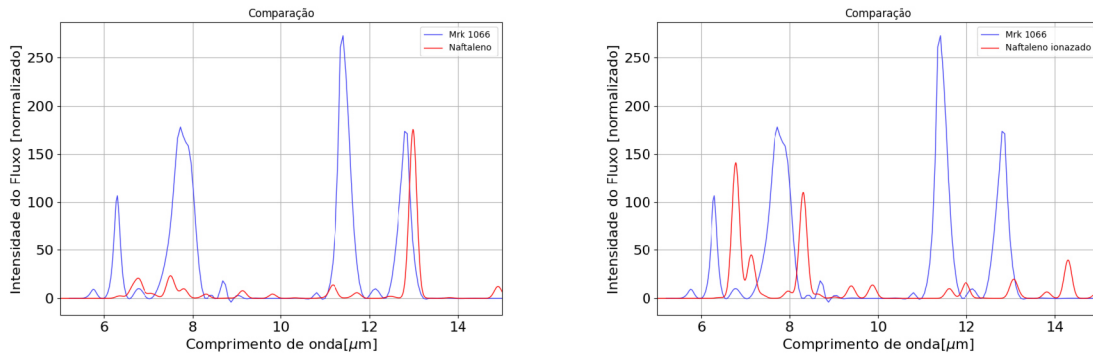


Figura 3.8: À direita modelagem computacional do Naftaleno usando o ORCA neutro (linha azul) e ionizado (à esquerda). As bandas espectrais de PAHs da galáxia Sy II Mrk 1066 está na cor vermelha em ambos gráficos para comparação. Espectros foram normalizados em  $10.2\mu\text{m}$ .

Os resultados inferidos neste estudo demonstram que as galáxias Starburst (NGC1416) e Sy II (Mrk 1066) demonstram comportamentos semelhantes nas bandas  $11,2\mu\text{m}$  e  $12,7\mu\text{m}$  das moléculas naftaleno neutro e coroneno ionizados, representativas de moléculas pequenas e grandes respectivamente. Esses resultados corroboram com estudo de Sales et al. (2010) onde demonstraram que galáxias Sy II pode está em um momento de transição entre galáxias dominadas por formação estelar como Starburst e galáxias com assinaturas de linhas de alto potencial de ionização proveniente do disco de acreção do buraco-negro supermassivo de galáxias Sy I.

Esse estudo comparativo entre as bandas de PAHs das três moléculas modeladas, em seus estados de ionização neutro e ionizado, juntamente com as bandas de PAHs observadas em galáxias Sy I, Sy II e Starburst demonstrou que a banda mais intensa e presente nos espectros dos diferentes tipos de galáxias foi o PAH em  $11,2\mu\text{m}$  característico da molécula grande da nossa amostra, coroneno ionizado. Também foi possível perceber que galáxias com contribuição estelar, como Starburst e Sy II, apresentaram contribuição de molécula pequena neutra (naftaleno). Esse resultados corroboram com Sales et al. (2010) mostrando que galáxias Sy II pode ser considerada uma classe de objetos composto de contribuição de ionização térmica e não térmica. Entretanto, vale ressaltar conclusões mais definitivas

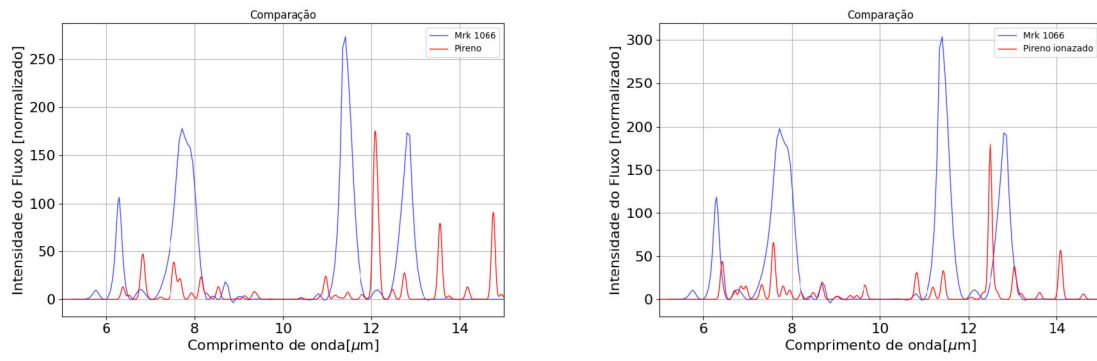


Figura 3.9: O mesmo da figura 3.8 para a molécula Pireno.

precisam de uma amostra de moléculas modeladas de PAHs de diferentes tamanhos e estados de ionização.

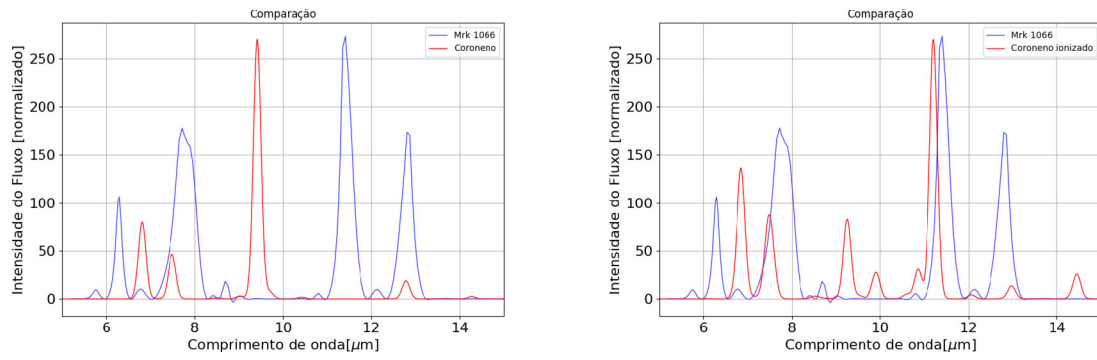


Figura 3.10: O mesmo da figura 3.8 para a molécula Coroneno.



## Considerações Finais

As técnicas de modelagem computacional partindo de uma interface gráfica de usuário para pacotes de química computacional como o usado neste presente trabalho o Orca, que nos permitiu estudar sistemas mais complexos contribuindo assim para a compreensão e previsão das propriedades das moléculas e átomos. O PAHFIT de JD Smith no qual decompõe os espectros Spitzer IRS de fontes de emissão de PAH que são bem caracterizados no infravermelho médio, e outras bandas menos fracas também, devido à boa resolução dos instrumentos utilizados na detecção.

Após todos os procedimentos realizados, através da modelagem computacional, foi possível identificar linhas de emissão tanto da molécula neutra quanto ionizada do Naftaleno, Pireno e Coroneno no espectro das galáxias NGC 1614, NGC 4051 e Mrk 1066, os resultados são complementares e corroboram com as pesquisas nesta área.

Como perspectivas de continuação deste trabalho pretende-se utilizar um método diferenciado para simular moléculas maiores com amostras de galáxias starburst, Sy I e Sy II observadas com o telescópio espacial Spitzer. No presente trabalho realizou-se um estudo de modelagem computacional de moléculas orgânicas no qual obtivemos os seguintes resultados:

- Analisamos a comparação entre as taxas de intensidade de linhas observadas de PAHs neutros e ionizados das moléculas orgânicas modeladas de Naftaleno, Pireno e Coroneno. Concluímos que as bandas que mais contribuíram foram as das moléculas maiores e ionizadas.
- Analisamos a comparação entre as taxas de intensidade de linhas observadas neutras e ionizadas das moléculas nas galáxias NGC 1614, NGC 4051 e Mrk 1066, em que

pudemos notar uma contribuição de moléculas de PAHs, no qual corroboram com a literatura.

Os resultados obtidos com as técnicas de modelagem computacional das moléculas de Naftaleno, Pireno e Coroneno possibilitaram a identificação de bandas de emissão nas galáxias Starubrst NCG 1614, Sy I NGC 4051 e Sy II Mrk 1066. Entretanto, vale ressaltar que conclusões mais definitivas precisam de uma amostra de moléculas modeladas de PAHs de diferentes tamanhos e estados de ionização. A continuação desse estudo objetiva derivar a dispersão de erros na decomposição dos espectros das galáxias Seyfert e as moléculas modeladas.

## Referências Bibliográficas

- Alonso-Herrero A., Ramos Almeida C., Esquej P., Roche P. F., Hernán-Caballero A., Hönig S. F., González-Martín O., Aretxaga I., Mason R. E., Packham C., Levenson N. A., Rodríguez Espinosa J. M., Siebenmorgen R., Pereira-Santaella M., Díaz-Santos T., Colina L., Alvarez C., M. T. C., Nuclear 11.3 $\mu$ m PAH emission in local active galactic nuclei, *MNRAS*, 2014, vol. 443, p. 2766
- Antonucci R. R. J., Miller J. S., Spectropolarimetry and the nature of NGC 1068, *ApJ*, 1985, vol. 291, p. 621
- Bauschlicher C. W., Ricca A., On the calculation of the vibrational frequencies of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Molecular Physics*, 2010, vol. 108, p. 2647
- Becke A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical review A*, 1988, vol. 38, p. 3098
- Beckmann V., Shrader C. R., Active Galactic Nuclei. Weinheim: Wiley-VCH, 2012, 250 p.
- Berné O., Montillaud J., Joblin C., Top-down formation of fullerenes in the interstellar medium, *Astronomy & Astrophysics*, 2015, vol. 577, p. A133
- Boersma C., Bauschlicher C. W., Ricca A., Mattioda A. L., Cami J., Peeters E., Sánchez de Armas F., Puerta Saborido G., Hudgins D. M., Allamandola L. J., The NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database Version 2.00: Updated Content, Website and On/Offline Tools, *ApJS*, 2014, vol. 211, p. 8
- Braslavsky S. E., Braun A. M., Cassano A. E., Emeline A. V., Litter M. I., Palmisano L., Parmon V. N., Serpone N., Glossary of terms used in photocatalysis and radiation

- catalysis (IUPAC Recommendations 2011), Pure and Applied Chemistry, 2011, vol. 83, p. 931
- Brotherton M., Tran H. D., Becker R., Gregg M. D., Laurent-Muehleisen S., White R., Composite spectra from the FIRST bright quasar survey, *The Astrophysical Journal*, 2001, vol. 546, p. 775
- Canelo C. M., Distribuição cósmica de aromáticos e outras espécies de interesse biótico, Universidade de São Paulo, 2018, Tese de Doutorado
- Canelo C. M., Friaça A. C. S., Sales D. A., Pastoriza M. G., Ruschel-Dutra D., Variations in the 6.2  $\mu\text{m}$  emission profile in starburst-dominated galaxies: a signature of polycyclic aromatic nitrogen heterocycles (PANHs)?, *MNRAS*, 2018, vol. 475, p. 3746
- Canelo C. M., Friaça A. C. S., Sales D. A., Pastoriza M. G., Ruschel-Dutra D., Variations in the 6.2  $\mu\text{m}$  Emission Profile in Starburst-dominated Galaxies: A Signature of Polycyclic Aromatic Nitrogen Heterocycles (PANHs)?, *MNRAS*, 2018, vol. 475, p. 3746
- Canelo C. M., Sales D. A., Friaça A. C. S., Pastoriza M., Menéndez-Delmestre K., Profile comparison of the 6-9  $\mu\text{m}$  polycyclic aromatic hydrocarbon bands in starburst-dominated galaxies, *MNRAS*, 2021, vol. 507, p. 6177
- Draine B. T., Physics of the interstellar and intergalactic medium. vol. 19, Princeton University Press, 2010
- Ehrenfreund P., Rasmussen S., Cleaves J., Chen L., Experimentally Tracing the Key Steps in the Origin of Life: The Aromatic World, *Astrobiology*, 2006, vol. 6, p. 490
- European Southern Observatory, 2023 Fork Nebula
- Fan X., Narayanan V. K., Lupton R. H., Strauss M. A., Knapp G. R., Becker R. H., White R. L., Pentericci L., Leggett S., Haiman Z., et al., A survey of  $z \lesssim 5.8$  quasars in the Sloan Digital Sky Survey. I. Discovery of three new quasars and the spatial density of luminous quasars at  $z \lesssim 6$ , *The Astronomical Journal*, 2001, vol. 122, p. 2833
- Gallimore J., Yzaguirre A., Jakoboski J., Stevenosky M., Axon D., Baum S., Buchanan C., Elitzur M., Elvis M., O'Dea C., et al., Infrared Spectral Energy Distributions of

- Seyfert Galaxies: Spitzer Space Telescope Observations of the 12  $\mu\text{m}$  Sample of Active Galaxies, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 2010, vol. 187, p. 172
- Hartree D., Fock V., A Method for the Calculation of Plane Wave Eigenfunctions. vol. A 156, 1937, 343
- Hartwick F., Schade D., The space distribution of quasars, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 1990, vol. 28, p. 437
- Hernán-Caballero A., Hatziminaoglou E., An atlas of mid-infrared spectra of star-forming and active galaxies, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 2011, vol. 414, p. 500
- Hernán-Caballero A., Hatziminaoglou E., An atlas of mid-infrared spectra of star-forming and active galaxies, *MNRAS*, 2011, vol. 414, p. 500
- Ho L. C., Nuclear activity in nearby galaxies, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 2008, vol. 46, p. 475
- Hohenberg P., Kohn W., Density functional theory (DFT), *Phys. Rev*, 1964, vol. 136, p. B864
- Hudgins D. M., Bauschlicher Jr C. W., Allamandola L., Variations in the peak position of the 6.2  $\mu\text{m}$  interstellar emission feature: A tracer of N in the interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon population, *The Astrophysical Journal*, 2005, vol. 632, p. 316
- Kant I., *Allgemeine Naturgeschichte und Theorie des Himmels*. Johann Friedrich Hartknoch Riga, 1755
- Kellermann K. I., The radio properties of quasars and radio galaxies, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 1993, vol. 31, p. 1
- Kennicutt Jr R. C., Star formation in galaxies along the Hubble sequence, *Annual review of astronomy and astrophysics*, 1998, vol. 36, p. 189
- Kohn W., Sham L., Local Density Approximation (LDA), *Physical Review*, 1965, vol. 140, p. A1133

- Lee C., Yang W., Parr R., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, 1988, vol. 37, p. 785
- Leitherer C., , 2000 in , *The Stellar Initial Mass Function*. Springer pp 13–22
- Leitherer C., Leão J. R. S., Heckman T. M., Lennon D. J., Pettini M., Robert C., Ultraviolet Line Spectra Of Metal-poor Star-forming Galaxies, *ApJ*, 2001, vol. 550, p. 724
- Li A., Interaction of Nanoparticles with Radiation, *ASP Conference Series, Astrophysics of Dust*, 2004, vol. 309, p. 417
- Mattila K., Lemke D., Haikala L., Laureijs R., Leger A., Lehtinen K., Leinert C., Mezger P., Spectrophotometry of UIR bands in the diffuse emission of the galactic disk., *Astronomy and Astrophysics*, 1996, vol. 315, p. L353
- Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E., Equation of state calculations by fast computing machines, *The journal of chemical physics*, 1953, vol. 21, p. 1087
- Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H., Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr, *Chemical Physics Letters*, 1989, vol. 157, p. 200
- Miranda B. M. A., Sales D. A., Amaral J. T. S., Mariotti C. B., Vicenti J. R. M., Estudo da Emissão do Benzeno em Galáxias Usando a Teoria do Funcional de Densidade, *Rev. Mundi Eng., Tecnol. Gest.*, 2019, vol. 4, p. 136
- Neto G. B. L., *Astronomia Extragalática*, 2022
- Netzer H., *The physics and evolution of active galactic nuclei*. Cambridge university press, 2013
- Padovani P., Alexander D., Assef R., Marco B., Giommi P., Hickox R., Richards G., Smolcic V., Hatziminaoglou E., Mainieri V., Salvato M., Active Galactic Nuclei: what's in a name?, *The Astronomy and Astrophysics Review*, 2017, vol. 25

- Peeters E., Bauschlicher C. W., Allamandola L. J., Tielens A. G., Ricca A., Wolfire M. G., The PAH emission characteristics of the reflection nebula NGC 2023, *The Astrophysical Journal*, 2017, vol. 836, p. 198
- Peterson B. M., *An Introduction To Active Galactic Nuclei*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997, 238 p.
- Peterson B. M., *An Introduction to Active Galactic Nuclei*, *Reviews of Modern Physics*, 1997, vol. 69, p. 1205
- Riffel R. A., Storchi-Bergmann T., Compact molecular disc and ionized gas outflows within 350 pc of the active nucleus of Mrk 1066, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 2011, vol. 411, p. 469
- Rosa R. C., Sales D. A., Canelo C. M., Miranda B. M. A., Análise Computacional do Hidrocarboneto Aromático Policíclico Antraceno e sua Aplicação na Astroquímica, *Cad.Astro*, 2021, vol. 2, p. 132
- Ruschel-Dutra D., Pastoriza M. G., Riffel R., Sales D. A., Winge C., A mid-IR comparative analysis of the Seyfert galaxies NGC 7213 and NGC 1386, *MNRAS*, 2014, vol. 438, p. 3434
- Sales D. A., *Propriedades Físicas dos Silicatos e Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos Presentes na Região Nuclear das Galáxias Seyferts e Starburst*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012, Tese de Doutorado, 166 p.
- Sales D. A., Pastoriza M. G., Riffel R. A., Polycyclic aromatic hydrocarbon and emission line ratios in active galactic nuclei and starburst galaxies, *ApJ*, 2010, vol. 725, p. 605
- Sales D. A., Pastoriza M. G., Riffel R. A., Winge C., Polycyclic aromatic hydrocarbon in the central region of the Seyfert 2 galaxy NGC 1808, *MNRAS*, 2013, vol. 429, p. 2634
- Sales D. A., Robinson A., Axon D. J., Gallimore J., Kharb P., Curran R. L., O'Dea C., Baum S., Elitzur M., Mittal R., An Embedded Active Nucleus in the OH Megamaser Galaxy IRAS16399- 0937, *The Astrophysical Journal*, 2015, vol. 799, p. 25
- Sales D. A. d., *Propriedades físicas dos silicatos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos presentes na região nuclear das galáxias Seyferts e Starburst*, 2012

- Sandage A., Observations of quasistellar objects, *Astrophysical Journal*, 1965, vol. 141, p. 1560
- Schmidt M., Schneider D. P., Gunn J. E., Spectroscopic CCD surveys for quasars at large redshift. IV. Evolution of the luminosity function from quasars detected by their Lyman-alpha emission, *The Astronomical Journal*, 1995, vol. 110, p. 68
- Searle L., Sargent W. L. W., Bagnuolo Jr. W. G., The spectral evolution of galaxies, *The Astrophysical Journal*, 1973, vol. 179, p. 427
- Silva-Ribeiro A., Krabbe A. C., Canelo C. M., Monteiro A., Sales D. A., Hernandez-Jimenez J. A., Andrade D. P. P., Polycyclic aromatic hydrocarbons and the ionized gas in galaxies with active nuclei, *MNRAS*, 2022a, vol. 509, p. 327
- Silva-Ribeiro A., Krabbe A. C., Canelo C. M., Monteiro A. F., Sales D. A., Hernandez-Jimenez J. A., Andrade D. P. P., Polycyclic aromatic hydrocarbons and the ionized gas in galaxies with active nuclei, *MNRAS*, 2022b, vol. 509, p. 327
- Smith J. D. T., Draine B. T., Dale D. A., Moustakas J., Kennicutt R. C., Helou G., Armus L., Roussel H., Sheth K., Bendo G. J., The Mid-Infrared Spectrum of Star-forming Galaxies: Global Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emission, *ApJ*, 2007, vol. 656, p. 770
- Ter Braak C. J., Vrugt J. A., Differential evolution Markov chain with snooker updater and fewer chains, *Statistics and Computing*, 2008, vol. 18, p. 435
- Tielens A. G. G. M., Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules, *ARA&A*, 2008, vol. 46, p. 289
- Tran Q., Lutz D., Genzel R., Rigopoulou D., Spoon H., Sturm E., Gerin M., Hines D., Moorwood A., Sanders D., et al., ISOCAM-CVF 5-12 micron spectroscopy of ultraluminous infrared galaxies, *The Astrophysical Journal*, 2001, vol. 552, p. 527
- Vosko S., Wilk L., Nusair M., Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of Physics*, 1980, vol. 58, p. 1200

- 
- Weedman D., Feldman F., Balzano V., Ramsey L., Sramek R., Wu C.-C., NGC 7714-The prototype star-burst galactic nucleus, *The Astrophysical Journal*, 1981, vol. 248, p. 105
- Wright T., *An Original Theory or New Hypothesis of the Universe*. Printed for the Author London, 1750



## Apêndice



## Apêndice A

---

### Proceedings publicado na Sociedade Astronômica Brasileira

Durante o curso de mestrado foram publicados dois artigos no proceedings da SAB (Sociedade Astronômica Brasileira) e um artigo está em processo de avaliação, ambos trabalhos foram gerados diretamente do objeto de pesquisa desta dissertação, bem como um artigo fruto de trabalho de colaboração na mesma linha:

*A.1 Chaves , da silva, Sales, Frajuca & Rosa, v. 33, n. 1, p. 60-61, (2021)*

*A.2 Chaves , Sales & Ferrari, v. 34, n. 1, p. 60-61, (2022)*

# Study of the Naphthalene Vibration Properties using Density Functional Theory Modeling and its Application in Galaxies

Douglas A. da Silva, William da Silva Chaves, Dinalva A. Sales, Carlos Frajuca, & R. C. Rosa

<sup>1</sup> Instituto de Matemática, Estatística e Física, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande 96203-900, Brazil  
e-mail: douglasastrofisica@gmail.com, william.chaves.rs@gmail.com, dinalvaires@gmail.com

**Abstract.** Since its birth, the Universe has created complex structures from simple units, according to current studies in astrochemistry about 20% of the carbon present in the interstellar medium is found in the form of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which family of molecules is very abundant in the Universe, and the emission of the electromagnetic spectrum of these molecules is found in the mid-infrared. In this present work we focus on the use of computational modeling of the Naphthalene molecule and allied to quantum mechanics-derived approaches, through the Gabedit platform, which is a free software that includes the following: Graphical interface for dynamic processing of packages of common molecular dynamics programs which uses a quantum approach, the Density Functional Theory, which in turn allows studying increasingly complex systems, contributing to the understanding and prediction of the properties of atoms, molecules and solids. From a theoretical point of view, the study of molecular properties has become a strong tool in the analysis of various types of physical and chemical processes. In this work, the comparison between the spectra of Starbursts and Seyfert galaxies with the spectrum of the Naphthalene molecule was performed.

**Resumo.** Desde o seu nascimento, o Universo criou estruturas complexas a partir de unidades simples, segundo estudos atuais em astroquímica cerca de 20%, do carbono presente no meio interestelar se encontra na forma de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (sigla em inglês, PAHs), esta família de moléculas é muito abundante no Universo, e a emissão do espectro eletromagnético dessas moléculas se encontram no infravermelho médio. Neste presente trabalho nos detemos ao uso da modelagem computacional da molécula de Naftaleno e aliada as aproximações derivadas da mecânica quântica, através da plataforma Gabedit que é um software livre que inclui o seguinte: Interface gráfica para processamento dinâmico de pacotes de programas comuns da dinâmica molecular que utiliza uma aproximação quântica, a Teoria do Funcional da Densidade, que por sua vez permite estudar sistemas cada vez mais complexos, contribuindo para a compreensão e previsão das propriedades dos átomos, moléculas e sólidos. Do ponto de vista teórico, o estudo de propriedades moleculares vem se tornando um forte instrumento na análise de vários tipos de processos físicos e químicos. Neste trabalho foi realizado a comparação entre os espectros de galáxias Starbursts e Seyfert com o espectro da molécula de Naftaleno.

**Keywords.** Astrochemistry – Infrared: galaxies – ISM: molecules – Methods: numerical – Techniques: spectroscopic.

## 1. Introduction

From a theoretical point of view, the study of molecular properties comes to making it a strong tool in the analysis of various types of physical processes and chemicals. In this work, the comparison between the spectra of galaxies was performed. Starbursts and Seyfert with the Naphthalene molecule spectrum. Quantum mechanics is essential for us to understand almost all natural forces and currently the study of molecular properties is becoming a strong tool in the research of different types of chemical and physical processes of the point. From a theoretical point of view, the most promising route has been via the equations of Mechanics Quantum.

Quantum mechanics has as its main focus of study the world microscopic, and had its foundations established by scientific discoveries in the end from the 19th and early 20th centuries, which were essential for Modern Physics. In this way, the study support was defined throughout the 20th century, receiving thus important contributions from several scientists. In this way, the mechanics Quantum became the theoretical and experimental support of several fields of Chemistry and from Physics (e.g. Sales et al. 2013; Joblin & Tielens 2011; Tielens, 2008). In this present work we will focus on the spectrum generated by the modes vibrational effects of the naphthalene molecule and compare with the modeling done by the AMES NASA Database project. In addition, the presence of this molecule in the mid-

infrared (MIR) spectra of Starburst galaxies and Seyfert galaxies.

Due to the degree of complexity of some systems, it is necessary use computer simulations to understand processes molecular structures, one of the most widely used techniques to study structures complex is the Density Functional Theory (DFT). In DFT, the fundamental quantity is the Electronic Density. In Quantum Mechanics, the product  $|\Psi(r)|^2$  is interpreted as the probability to find an electron whose physical state, at a certain moment, is described by the Wave Function  $\Psi(r)$ , the electron density is then interpreted as the electron charge times the probability density  $\rho(r) = e\Psi(r)$ . doing some approximations it is possible to describe the behavior of systems with many electrons as atoms and molecules, for that we start with the Schrödinger equation regardless of time.

After the calculations performed by the Gabedit software, it can be viewed in the figure 1 the characteristic vibrational modes of the naphthalene molecule and its electromagnetic spectrum, the spectrum is normalized by the highest emission peak. In Figure 1, it is possible to identify the existence of emission bands in the region corresponding to  $12.445 \mu\text{m}$ , highlighted by the red solid line and that can be related to the presence of naphthalene, we can also infer the presence of this molecule in the 3 galaxies in which the spectra are compared.

The investigation of molecular properties has become a strong instrument in the analysis of different types of physical and chemical processes, for the analysis of these properties,

from a theoretical point of view, the most favorable way is using the equations of Quantum Mechanics. the main emission bands of the electromagnetic spectrum are in the mid-infrared region, characteristic of Emission by Molecular Vibration. This work aimed to study the electromagnetic spectrum of the Naphthalene molecule, and to infer its presence in Seyfert galaxies. The results obtained through the use of DFT, with two base sets, proved to be satisfactory. Since the computational modeling of the Naphthalene molecule identified contributions in wavelengths in the medium range, the same ones observed in Seyfert galaxies. In this sense, we can conclude that this molecule can be present in extragalactic objects.

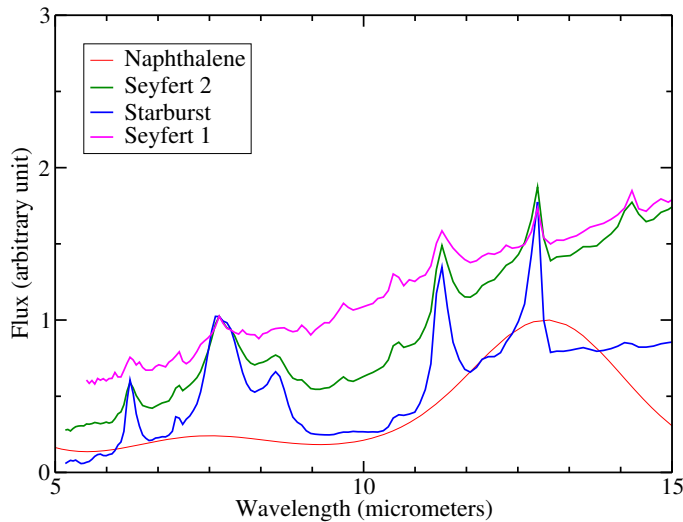


**FIGURE 1.** Mid-Infrared spectra of Seyferts and Starburst galaxies observed with Spitzer telescope. Modeled naphthalene molecule is shown in red line.

Functional B3LYP is the one that best suits the modeling of organic molecules and is what we use in this work. The energy calculation was done in the neutral state, since a large part of the contribution of emission in galaxies comes from neutral species and also due to the optimization of computational time. The choice of a base function allows greater precision in the calculation of the molecule's electronic structure, in this work Gaussian functions (GTFs) were used because in the literature they are considered to have more advantages over other bases, and it is one of the sets database used by NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database (PAHdb)

*Acknowledgements.* D. A. Sales acknowledges the support of CNPq and of the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), Brazil. This work was carried out with the support of the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES) - Financing Code 001 of the W. S. Chaves studenty.

## References

- Andrews, H. et al. *PAH emission at the bright locations of PDRs: the grandpah hypothesis*. *The Astrophysical Journal*, v. 807, n. 1, p. 99, 2015.
- Joblin, C.; Tielens, A. G. G. M. *PAHs and the Universe: A Symposium to Celebrate the 25th Anniversary of the PAH Hypothesis*, *EAS Pub.*
- Sales et al. 2013, *MNRAS*, 429, 2634.
- Tielens, A. 2008, *Physics and chemistry of the interstellar medium*, (New York: Cambridge)
- Woods, Peter M. et al. *The chemistry of protoplanetary nebulae*. *Astronomy & Astrophysics*, v. 402, n. 1, p. 189-199, 2003.

# EXCITATION PROCESS OF A POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAH)

William da Silva Chaves<sup>1</sup>, Dinalva A. Sales<sup>1</sup>, & Fabrício Ferrari<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Institute of Mathematics, Statistics and Physics, Federal University of Rio Grande, Rio Grande 96203-900, Brazil e-mail: william.chaves.rs@gmail.com, dinalvaires@gmail.com, fabricio.ferrari@furg.br

**Abstract.** In recent years, thanks to significant and parallel advances in experimental, theoretical and observational techniques, great advances have been made in our understanding of the role that aromatic materials play in the interstellar medium (ISM). It is noteworthy that, in the terrestrial ecosystem, PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) are produced by burning fossil fuels, while in the interstellar medium, which is the focus of this work, PAHs are associated with emissions in the middle infrared, and have already been detected by space telescopes. This work aims to address the basic concepts of microcanonics of the system applied to a vibrationally excited PAH, at a molecule temperature that may vary from 2000 K to 10 K, with data obtained from the database of the NASA Ames PAH IR SPECTRAL, over which we presented an quantum computing study using Density-functional theory (DFT) computational modeling in order to study the excitation process of the microcanonics view for the PAH molecules.

**Resumo.** Nos últimos anos, graças a avanços significativos e paralelos em técnicas experimentais, teórica e observacionais, grande avanços foram feitos em nossa compreensão, do papel que os materiais aromáticos desempenham no meio interestelar (ISM). Vale ressaltar que, no ecossistema terrestre os PAHs são produzidos pela queima de combustíveis fósseis, já no meio interestelar, que é o foco desse trabalho, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos estão associados com emissões no infravermelho médio, e já foram detectadas por telescópios espaciais. O presente trabalho tem como objetivo abordar os conceitos básicos de microcanonics do sistema aplicados a um hidrocarboneto aromático policíclico (PAH) vibracionalmente excitado, a uma temperatura da molécula podendo variar de 2000 K para 10 K, tais dados obtidos a partir do banco de dados da NASA Ames PAH IR SPECTRAL, no qual nós apresentamos um estudo computacional quântico usando modelagem computacional da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) para estudar o processo de excitação no regime microcanônico das moléculas de PAHs.

**Keywords.** Statistical Mechanics - Microcanonical – Polycyclic Aromatic Hydrocarbon.

## 1. Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a family of planar molecules, in which, their structures have been mainly composed of multiple benzene rings (Woods et al. 2003) composed by alternated double aromatic bonds. Therefore, PAHs are “semiconductors” and their optical properties in the UV range are dominated by electronic transitions and at IR wavelengths by vibrational transitions (Tielens, 2008). Dust clouds in galaxies absorb energy from starlight reemitting it in the infrared (IR) wavelengths (Draine, 2010). In particular, IR emission from PAHs seems to be an IR fluorescence process in which the absorption of a single UV photon leads to electronic excitation, hence, this electronic energy is then transferred to the vibrational collector of the molecule and is eventually radiated through the vibrational modes of the species (Tielens, 2008). Microcanonical and canonical ensembles are a way of exposing problems in statistical physics, which include fixing the number, volume and temperature of particles in a macroscopic system. This is a statistical ensemble that describes the microstate of the system, in which the number, volume and the temperature is fixed. In contrast, Statistical Mechanics is a probabilistic theory that establishes the connection between the two levels of description, the microscopic (Mechanics) and the macroscopic (Thermodynamics), and the central concept of thermodynamics is entropy. The focus of this work aims to address the basic concepts of microcanonics of the system applied to a vibrationally excited PAHs, at a temperature of the molecule that can vary from 2000 K to 10 K, with data obtained from the database from NASA Ames PAH IR SPECTRAL.

## 2. Materials and methods

In the present work, data obtained through computational modeling was used. The structure of the molecule was drawn in Gabedit which is a graphical user interface for computational chemistry packages. The ORCA software, besides to be free, is quite versatile and easy to learn, in which a calculation based on the Density Functional Theory (DFT) was used with hybrid B3LYP approach.

## 3. Result and Discussion

PAHs are composed by carbon atoms molecules with several aromatic rings geometry, and they belong to the family of planar molecules. PAHs can have different types of molecular structures (see Figure 1).

The structure of a PAH is closely linked to its stability, with centrally condensed PAHs being among the most stable PAHs. The MIR region is the most used in chemical analysis and the best known mid-infrared bands related to PAHs are: 3.3, 6.2, 7.7, 8.6 e 11.3  $\mu\text{m}$  Sales et al. (2010). The molecular vibration of the PAH's atoms is a results of the motion of the molecules after receive a available UV fotons. It is worth mentioning that the main vibrational modes are: axial deformation (elongation) and angular deformation (curvature), as shown in figure 2.

A vibrationally excited interstellar PAH is a system with constant energy and, therefore - in terms of statistical mechanics -, forms a microcanonical, according to Figure 3 of a small molecule that presents the emission spectrum calculated using a fixed temperature emission model (1000k) and each transition co-involved with a Gaussian emission profile in agreement

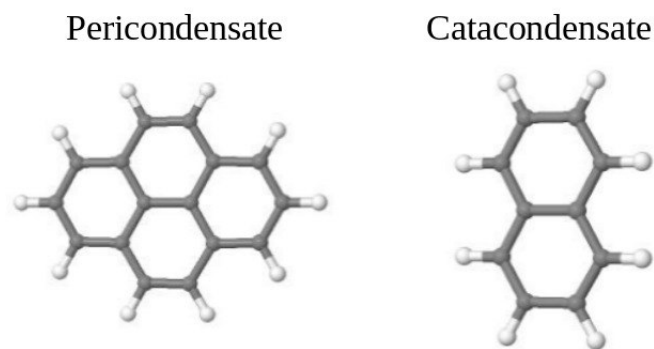
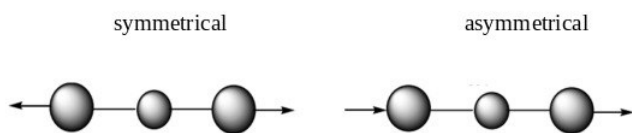


**FIGURE 1.** The molecular structure of some representative polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. Pericondensate PAHs are on the left and Catacondensate PAHs are on the right. Source: Tielens, 2005

#### Axial Deformation



#### Angular Deformation



**FIGURE 2.** Molecular vibration modes. Source: the author, 2022

with the bibliography. After the calculations performed by the computer simulations, one can see in figure 4 the characteristic vibrational modes of the naphthalene molecule and its electromagnetic spectrum. We can infer between the data from NASA Ames PAH and the modeled data a great similarity with the closer emission bands, reinforces our agreement with the bibliography.

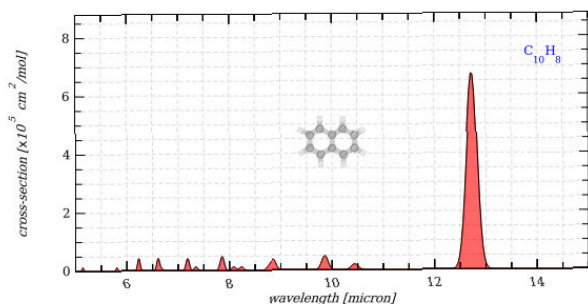


**FIGURE 3.** A estrutura molecular. Fonte: NASA Amesd PAH

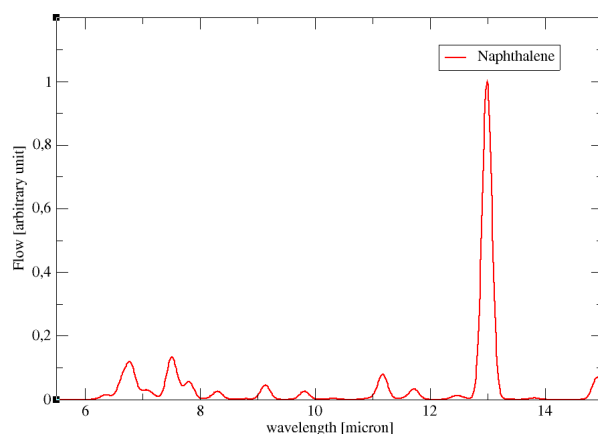


**FIGURE 4.** Infrared spectrum of the naphthalene molecule. Source: the author 2022.

## 4. Conclusions

This work carried out a brief description of the system's microcanonical assembly formalism applied to a vibrationally excited polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH). We also analyzed the electronic excitation by UV photons of a small molecule. We find that the whole theory of statistical ensembles applies very well to these systems. We also demonstrate that PAH molecules can be described by means of ensemble equations and, in order to evaluate the temperature related to the vibratory excitation of the PAH, it is necessary to resort to the canonical and microcanonical system, since in statistical mechanics the temperature is connected to the average energy of a system and it was possible to analyze the emission energy in the middle infrared (MIR) by a PAH molecule. In conclusion, the application of probabilistic calculations in the context of statistical mechanics proved to be very convenient to address the microcanonical concepts of the system applied to a vibrationally excited polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH).

**Acknowledgements.** D. A. Sales acknowledges the support of CNPq and of the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), Brazil. This work was carried out with the support of the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES) - Financing Code 001 of the W. S. Chaves studenty.

## References

- Joblin, C.; Tielens, A. G. G. M. *PAHs and the Universe: A Symposium to Celebrate the 25th Anniversary of the PAH Hypothesis*, EAS Pub.
- Tielens, A. 2008, *Physics and chemistry of the interstellar medium*, (New York: Cambridge)
- Woods, Peter M. et al. *The chemistry of protoplanetary nebulae*. *Astronomy & Astrophysics*, v. 402, n. 1, p. 189-199, 2003.
- Woods, Peter M. et al. *Physics of the interstellar and intergalactic medium*, v. 19, n. 1, 2010.
- Sales, D. A. and Pastoriza, M. G. and Riffel, R. A. *Polycyclic aromatic hydrocarbon and emission line ratios in active galactic nuclei and starburst galaxies*, *ApJ*, v. 725, 2010.