



Estudo das Emissões de espectros no IR de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos Pericondensados

Mateus B. Paião^{1*}; Dinalva A. Sales^{1†}; Fernando N. N. Pansini^{2‡}

Resumo: Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs) são compostos de interesse científico devido à relevância em vários contextos, incluindo o Meio Interestelar (ISM). Este estudo analisa PAHs pericondensados da família do Coroneno, como o Coroneno ($C_{24}H_{12}$), $C_{54}H_{18}$, $C_{96}H_{24}$ e $C_{150}H_{30}$. Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional híbrido B3LYP e a função de base 6-31G**, foi calculado propriedades eletrônicas e moleculares, com foco em espectros no infravermelho (IR) e após, obtemos os fatores de escala. A utilização da DFT é essencial para estudar PAHs complexos, devido ao baixo custo computacional se comparado com outros métodos correlacionados. Os espectros experimentais no IR da molécula de coroneno foi usado para determinar múltiplos fatores de escala e ajustar os cálculos teóricos, melhorando a concordância dos espectros no IR derivados neste estudo com dados experimentais. Também é apresentado os Orbitais Moleculares (MO) e o Potencial Eletrostático Molecular (MEP) para validar os cálculos de DFT, fornecendo *insights* sobre distribuição eletrônica e propriedades reativas. Os resultados contribuem para a compreensão abrangente das propriedades moleculares desses compostos, destacando a importância de obter fatores de escala precisos para aproximar as simulações aos dados experimentais, contribuindo para o estudo dessas moléculas em diferentes ambientes físicos e astrofísicos.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos; Teoria do Funcional da Densidade; coroneno; Espectroscopia no infravermelho; Fatores de escala

*mateuspaiao159@gmail.com

†dinalvaires@gmail.com

‡fernandopansini@gmail.com

¹Universidade Federal do Rio Grande - Furg/ Rio Grande - RS.

²Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo - Ufes/ Vitória - ES.

1 INTRODUÇÃO

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs, do inglês *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*), entre as diversas opções de estudo de compostos orgânicos, destacam-se por sua viabilidade, tanto em termos de estrutura molecular quanto na análise de padrões em diferentes moléculas. Esses compostos são formados principalmente por átomos de carbono e hidrogênio, apresentando estruturas relativamente simples. O número de pesquisas envolvendo PAHs aumentou significativamente, devido à sua presença em diversos contextos, incluindo o Meio Interestelar (ISM, do inglês “*Interstellar Medium*”, Sales, Pastoriza, e Riffel, 2010; Sales *et al.*, 2013 e Tielens, 2008).

Essa presença de PAHs no ISM é defendida mais especificamente por conta de bandas do espectro no Infravermelho (IR, do inglês “*Infrared*”) não identificadas (UIR, do inglês “*Unidentified Infrared Bands*”) sendo as bandas de emissões de 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 12.7 e 16.4 μm , onde majoritariamente destas bandas fazem parte do espectro no Infravermelho Médio (MIR, do inglês “*Mid Infrared*”, Allamandola, Tielens, e Barker, 1985; Gillett, Forrest, e Merrill, 1973 e Puget e Léger, 1989).

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês “*Density Functional Theory*”) é amplamente utilizada para calcular as propriedades eletrônicas e moleculares dos PAHs, permitindo uma análise detalhada e consideravelmente precisa, implementada em *softwares* abertos como o Orca (Neese, 2022). A DFT tem se mostrado uma ferramenta poderosa para estudar diversas estruturas e classes de moléculas, com ele é possível trabalhar PAHs de diversos tamanhos, especialmente aos quais ainda não existem dados experimentais disponíveis. Essa abordagem permite a comparação com outros dados teóricos já existentes e preenchendo lacunas deixadas pela experimentação. No banco de dados da NASA Ames PAH IR *Spectroscopic Database*¹ (PAHdb, Bauschlicher *et al.*, 2018; Boersma *et al.*, 2014 e Mattioda *et al.*, 2020), há uma disparidade significativa entre o número de moléculas teóricas e experimentais: 4233 teóricas contra apenas 84 experimentais. O maior PAH com dados experimental presente no banco de dados é o $\text{C}_{50}\text{H}_{22}$, enquanto o maior PAH com dados teóricos é o $\text{C}_{384}\text{H}_{48}$.

A figura 1 ilustra diferentes tipos de PAHs, classificando-os em pericondensados e catacondensados. Os pericondensados, mostrados à esquerda, são caracterizados por ter ao menos um Carbono compartilhado a três ciclos aromáticos, enquanto os catacondensados, à direita, possuem no máximo um Carbono compartilhado a dois ciclos aromáticos Salama *et al.* (1996).

Obter fatores de escala precisos à partir de dados de espectros no IR, teóricos e experimentais, é crucial para garantir que os resultados teóricos sejam o mais próximo da realidade experimental. Esses fatores de escala ajustam as previsões teóricas, melhorando a concordância com os dados experimentais e aumentando a confiabilidade das simulações (Bauschlicher *et al.*, 2018).

Este estudo busca aprofundar o entendimento das propriedades moleculares dos PAHs, utilizando técnicas de modelagem quântica para obter resultados compatíveis com a

¹<https://www.astrochemistry.org/pahdb/>

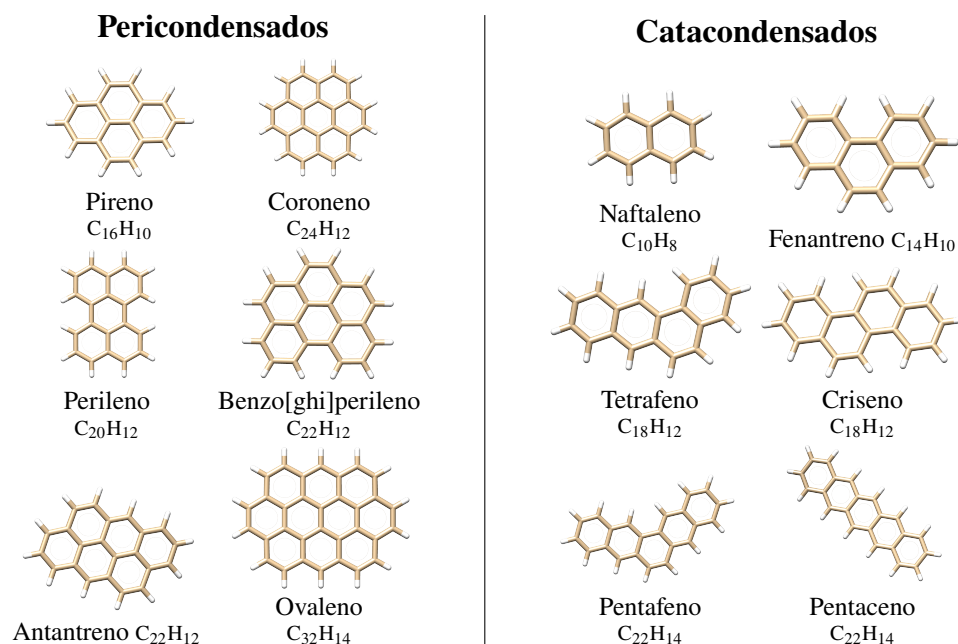


Figura 1: Pericondensados à esquerda e catacondensados à direita. Figura retirada do trabalho de Salama *et al.* (1996) e adaptada nesse trabalho.

realidade experimental, contribuindo assim para o avanço do conhecimento científico nessa área.

O estudo conta objetivos múltiplos e interconectados. Primeiramente, visa-se analisar os espectros no IR de PAHs com tamanhos crescentes, focando nos compostos pericondensados centralmente da família do coroneno. Os compostos de interesse são especificamente, o coroneno ($C_{24}H_{12}$), Circum-coroneno ($C_{54}H_{18}$), 2C-coroneno ($C_{96}H_{24}$) e 3C-coroneno ($C_{150}H_{30}$). A fórmula estrutural geral desses PAHs é $C_{6r^2}H_{6r}$. Seus ciclos hexagonais podem ser obtidos com $3r^2 - 3r + 1$, e os anéis são organizados em $r - 1$ em volta do ciclo do centro, onde r é a quantidade de anéis em um dos seis lado da estrutura molecular (Omont, 1986).

Em seguida, pretende-se obter fatores de escala à partir do espectro no IR do PAH coroneno, determinado experimentalmente, aplicar esses fatores nos espectros teóricos do coroneno, tanto neutro quanto ionizados. Esta análise permitirá validar a precisão dos métodos teóricos empregados com o os métodos experimentais. Por fim, visa-se gerar os Orbitais Moleculares (MO, do inglês “*Molecular Orbital*”) e ilustrar o Potencial Eletrostático Molecular (MEP, do inglês “*Molecular Electrostatic Potential*”) para validar os cálculos realizados por meio da DFT. Através dessas visualizações, espera-se obter *insights* valiosos sobre a distribuição eletrônica e as propriedades reativas dos compostos estudados.

2 METODOLOGIA

2.1 Simulação numérica através do *software* ORCA

A escolha do funcional de troca e correlação em cálculos de estrutura eletrônica é um ponto fundamental e devemos levar em conta o sistema e as propriedades de interesse. Nesse sentido, o B3LYP tem sido largamente usado na literatura na descrição das propriedades eletrônicas e na determinação dos espectros infravermelho de sistemas como os coronenos (Lu *et al.*, 2013; Martin, 1996 e Ricca *et al.*, 2012). Neste trabalho o B3LYP será usado em todos os cálculos computacionais, juntamente com o conjunto de base 6-31G** de Hehre, Ditchfield, e Pople (1972). Os critérios de convergência usados foram os definidos como padrão no pacote computacional Orca 5, que é o *software* adotado neste trabalho. A forma desse funcional pode ser escrita como;

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_x\Delta E_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN}, \quad (1)$$

Onde: E_x^{LSDA} é o funcional de troca local padrão da Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA, do inglês “*Local Spin Density Approximation*”), E_x^{HF} é um híbrido de troca exata Hartree-Fock, ΔE_x^{B88} é a correção do gradiente de Becke para o funcional de troca. E_c^{LYP} que é funcional de correlação de Lee-Yang-Parr. a_0 , a_x e a_c que são os três parâmetros empíricos $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$. E por fim E_c^{VWN} é o funcional de correlação local de Vosko, Wilk, e Nusair (VWN, Vosko, Wilk, e Nusair, 1980).

2.2 Espectro no IR: obtenção e tratamento de dados

As geometrias do PAHdb (Bauschlicher *et al.*, 2018; Boersma *et al.*, 2014 e Mattioda *et al.*, 2020) foram usadas como ponto de partida para a otimização das estruturas. As frequências vibracionais e as intensidades dos picos ativos no espectro infravermelho foram calculadas para as estruturas otimizadas. Em todos os casos, sistemas neutros e carregados, nenhuma frequência imaginária foi observada, garantindo que a estrutura obtida é um mínimo real, todos os parâmetros podem ser visto na tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros utilizados para o Orca - *Input*

Parâmetros de entrada para o cálculo no Orca	
Tipo de Trabalho	Frequência Numérica
Tipo de Método	Funcionais Híbridos
Método	B3LYP
Otimização de Geometria	Sim
Estado excitado	Não
Função de Base	6-31G** / 4-31G

Os dados teóricos disponíveis no PAHdb para o coroneno foram calculados utilizando o *software* Gaussian, com o mesmo funcional híbrido, mas empregando a função de base 4-31G conforme definido por Ditchfield, Hehre, e Pople (1971). Nesses cálculos, foram aplicados múltiplos fatores de escala, cada um determinado com base no comprimento de

onda. Para os resultados teóricos obtidos com o Orca, também calculamos fatores de escala para a função de base 4-31G, com o objetivo de aproximar os resultados teóricos dos dados experimentais. No entanto, para os demais cálculos, foi utilizada a função de base 6-31G**, motivo pelo qual a análise dos espectros no IR e outros resultados será focada nessa função de base. Os fatores de escala e os intervalos nos quais são aplicados estão detalhados na tabela 2.

Tabela 2: Fatores de escala obtidos por Bauschlicher *et al.* (2018).

Função de base	Fatores de escala		
	1	2	3
	Intervalos do comprimento de onda (μm)		
	> 9	> 4 ≤ 9	≤ 4
4-31G	0.956	0.952	0.960
6-31G**	0.979	0.973	0.961

Para realizar as análises, uma função de alargamento gaussiano com largura à meia altura (FWHM, do inglês “*Full Width at Half Maximum*”) de 15 cm^{-1} foi aplicada aos espectros no IR, teórico e experimental. Além disso, as intensidades foram normalizadas pelo máximo de cada espectro.

No Orca, uma vez finalizado os cálculos dos parâmetros submetidos, os resultados presentes nos arquivos podem ser analisados em diversos *softwares* que possibilitam uma interatividade e análise dos dados, sendo possível Observar estes dados de diferentes formas. utilizamos o *software* UCSF ChimeraX (Pettersen *et al.* (2021) para obter os MEPs e os MOs. A metodologia adotada pode ser mais verificada no fluxograma figura 2.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Determinação dos fatores de escala pra calibração dos espectros no IR

Após realizado os cálculos e tratado os dados da frequência, foi obtido os espectros no IR, onde conseguimos analisar os PAHs com cargas neutras no mesmo gráfico, conforme imagem 3.

Observa-se emissões com intensidades crescente de acordo com o tamanho da estrutura molecular do PAH e emissões com frequências (cm^{-1}) próximas.

Dos PAHs que foram trabalhados, somente o coroneno possui dados experimentais no PAHdb, com carga neutra e cátion, com isso, podemos comparar o experimental junto com os dados teóricos obtidos nesse trabalho, sem ser aplicado nenhum fator de escala, veja figura 4.

Nota-se a maior diferença em intensidade, em relação ao experimental ocorrendo para as emissões com carga cátion, enquanto o neutro apresentou intensidade próximas.

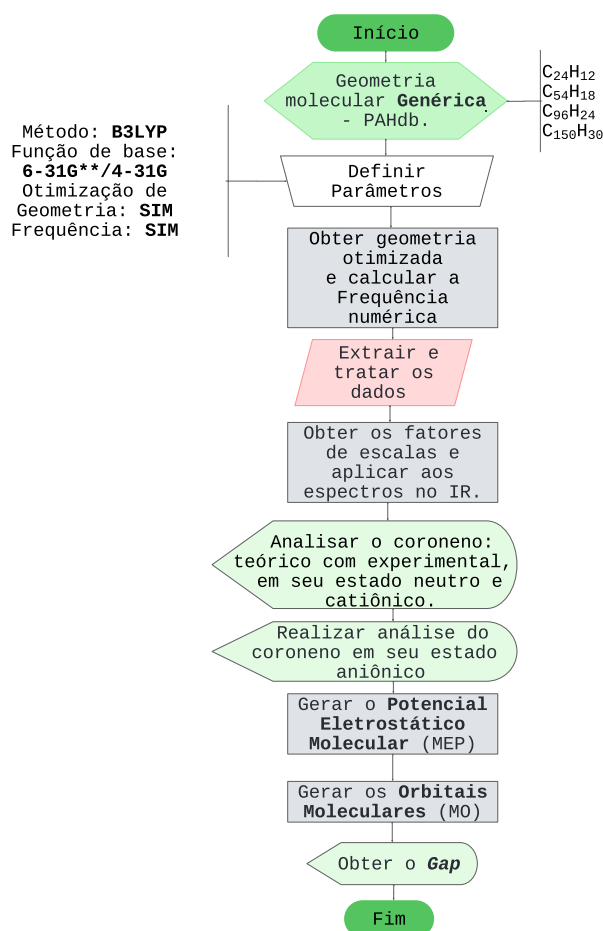


Figura 2: Fluxograma da metodologia adotada nesse trabalho.

Observamos em relação ao comprimento de ondas:

- Os picos calculados com o nível de teoria B3LYP/6-31G** ocorrem em comprimento de onda menores em relação ao experimental.
- Sendo assim necessário obter fatores de escala que vão aumentar o comprimento de onda, de forma a ficar mais próximas as emissão experimental.

Tendo então os dados experimentais, buscamos definir os fatores de escala, que consistem em aplicar correções empíricas para ajustar os resultados da DFT aos dados experimentais. Este processo envolve um método empírico iterativo, onde ajustamos múltiplas vezes os fatores de escala para alcançar uma correspondência mais precisa com os dados experimentais. Incrementamos quatro fatores de escala distintos, cada um aplicável a intervalos específicos de comprimento de onda, conforme ilustrado na tabela 3.

Analizando os espectros no IR, o calculado nesse trabalho e o experimental, juntamente com o residual destes espectros, chegamos ao seguinte resultado, veja a figura 5 .

Não foi possível comparar o cálculo realizado o coroneno ionizado, ânion, com o experimental, mas de toda forma aplicamos os fatores de escala obtidos à partir do neutro, resultando na figura 6.

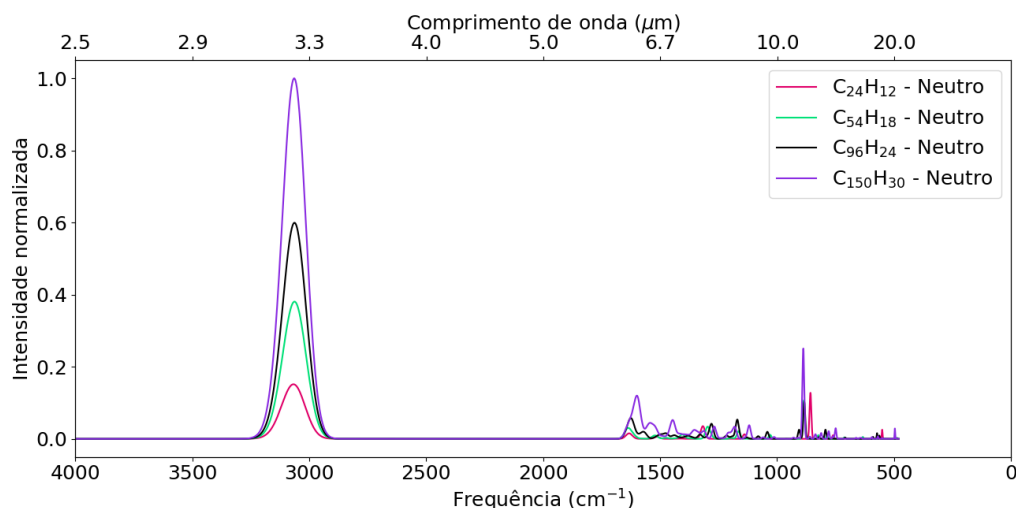


Figura 3: Espectros no IR, sem aplicação de fator de escala, obtido com a B3LYP/6-31G**.

Tabela 3: Fatores de escala obtidos neste trabalho.

Função de base	Fatores de escala			
	A	B	C	D
	Intervalos do comprimento de onda (μm)			
	≤ 5	$> 5 \leq 10$	$> 10 \leq 15$	> 15
4-31G	1.035	1.040	1.058	1.045
6-31G**	1.040	1.020	1.031	1.042

Podemos ver que em relação ao comprimento de onda sendo aplicados os fatores de escala:

- Os fatores de escala obtidos nesse trabalho aumentou o comprimento de onda em relação ao dado original, se aproximando do experimental.
- Analisando o residual da função de base 6-31G** com o experimental, apresentou resíduo de $\approx 12\%$ para o estado neutro em $\approx 5\ \mu m$, onde somente o experimental apresentou emissão para este comprimento de onda, já para o cátion, de $\approx 75\%$ próximo a $11.2\ \mu m$, devido a intensidade do experimental ser significativamente maior que o modelado. Os demais resíduos se devem às diferenças de intensidades em mesmo comprimento de onda ou onde não ocorrem intensidades entre eles.
- As intensidades que são apresentadas nos comprimentos de ondas de ≈ 3.3 , 7.7 , 11.6 e $18.2\ \mu m$ estão com melhor proximidade do experimental, sendo alguns desses comprimentos do UIR, encontradas em espectros no IR de objetos no ISM.
- Conseguimos aproximar os dados teóricos para as características conhecidas da emissão no espectro no IR em 3.3 , 6.2 , 7.7 , 8.6 e $11.3\ \mu m$, onde são especificidades dos modos vibracionais de alongamento (no inglês, *stretching*) e flexão (no inglês, *bending*) de materiais de PAHs, já apontados por Allamandola, Tielens, e Barker

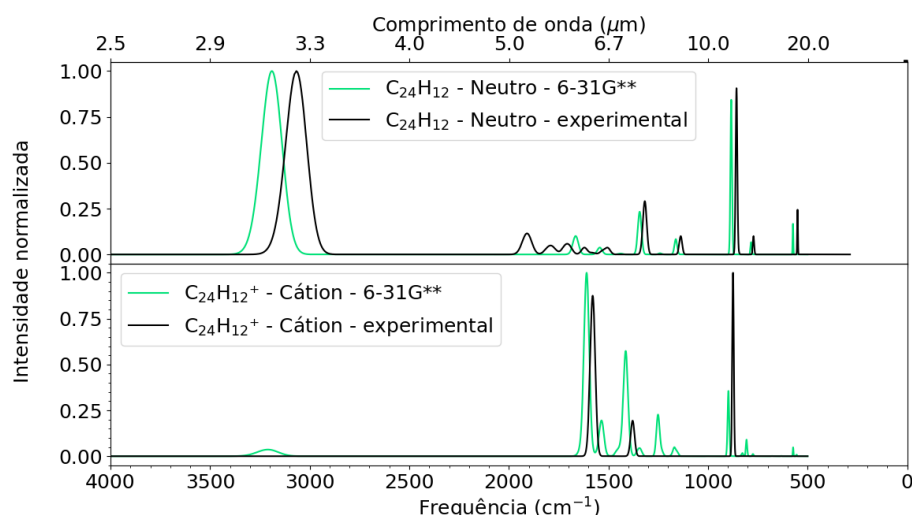


Figura 4: Espectros no IR do coroneno, sem ser aplicado fatores de escalas, calculado com a função de base 6-31G** e o experimental, obtido no PAHdb. Na parte superior com carga neutra, na parte inferior com carga ionizada, cátions.

(1989), e em *review* de Tielens (2008).

3.2 Potencial Eletrostático Molecular

O MEP fornece uma visão detalhada das regiões da molécula com maior densidade eletrônica negativa e positiva, sendo uma ferramenta essencial para prever interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio, e locais de reatividade química (Murray e Politzer, 2011). A figura 7 ilustra o MEP obtido do Coreneno, destacando as áreas de diferentes potenciais eletrostáticos.

Na figura 7, as regiões em vermelho indicam a presença de densidade eletrônica elevada, enquanto as áreas em azul indicam uma menor densidade eletrônica, os valores estão em Hartree (E_h).

O coroneno neutro apresenta uma distribuição equilibrada de densidade eletrônica, com regiões centrais mais negativas devido à maior concentração de elétrons. O coroneno catiônico, com menos elétrons, apresenta um potencial eletrostático positivo, especialmente no centro, onde a perda de elétrons é mais significativa. O coroneno aniônico, com excesso de elétrons, apresenta um potencial eletrostático negativo, refletindo a alta densidade eletrônica adicional.

Essas variações no MEP demonstram como a adição ou remoção de elétrons afeta diretamente a distribuição de potencial eletrostático e, por consequência, a reatividade química e as interações intermoleculares da molécula.

3.3 Orbitais Moleculares

Além da análise do MEP, foi obtido as energias dos MOs com carga neutra, estando os elétrons emparelhados, e quando ionizados dos MOs α (*spin up*, do inglês, spin para

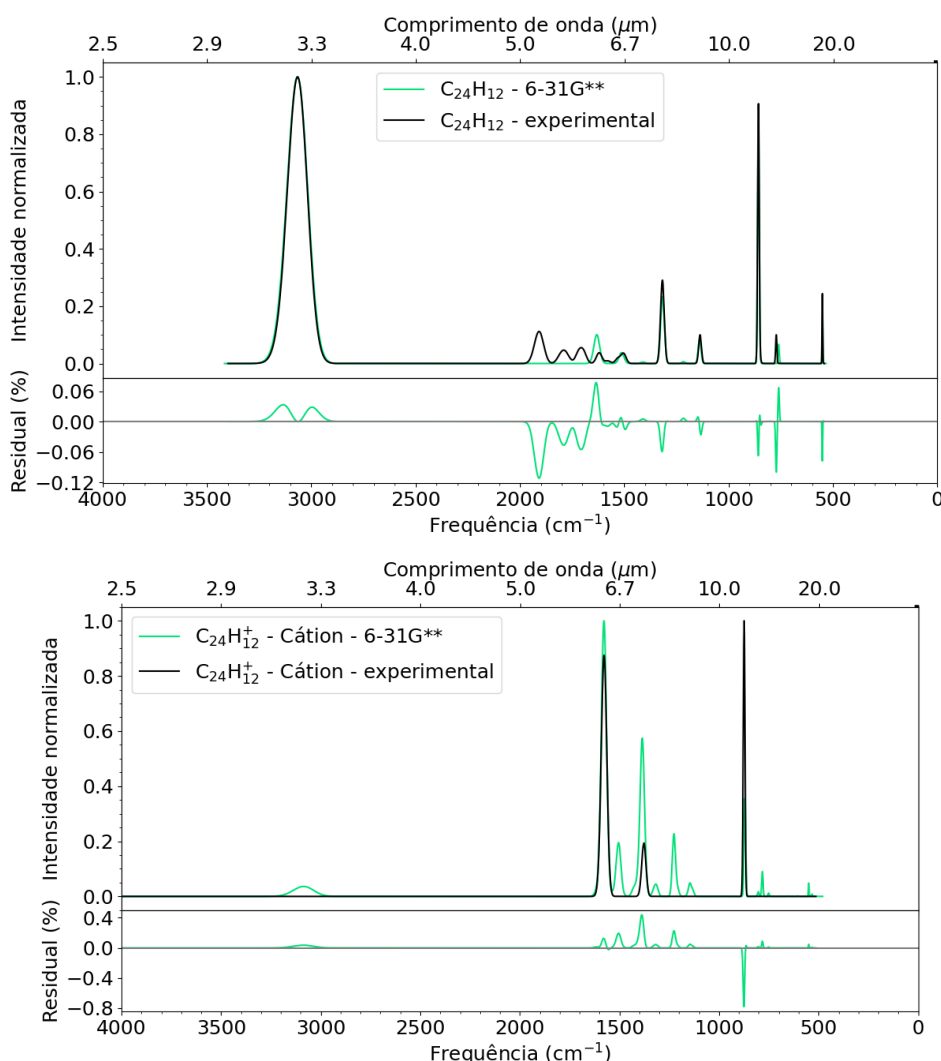


Figura 5: Espectros no IR do coroneno neutro e cátion aplicado os fatores de escala, com função de base 6-31G**, obtido nesse trabalho e o experimental, obtido no PAHdb. Na parte inferior temos o residual dos dados teóricos em relação ao experimental, a identificação de cada espectro pode ser encontrado na legenda da figura.

cima) do coroneno. A tabela 4 apresenta as energias dos MOs de transição do coroneno, incluindo os orbitais de mais alta energia ocupados (HOMO, do inglês “*Highest Occupied Molecular Orbital*”) e os orbitais de mais baixa energia desocupados (LUMO, do inglês “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”). Com estes valores podemos obter o *Gap* (ou *band gap*, em inglês), que refere-se à diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, veja equação 2.

$$Gap = |E_{HOMO} - E_{LUMO}|. \quad (2)$$

Como ilustrado na tabela 4, as energias dos orbitais HOMO e LUMO, do coroneno neutro, é respectivamente, $-5,364 \text{ eV}$ e $-1,326 \text{ eV}$, resultando em um *Gap* de $4,038 \text{ eV}$ para os orbitais HOMO e LUMO, esses valores indicam que o coroneno possui uma diferença significativa de energia entre o orbital ocupado de mais alta energia e o orbital desocupado

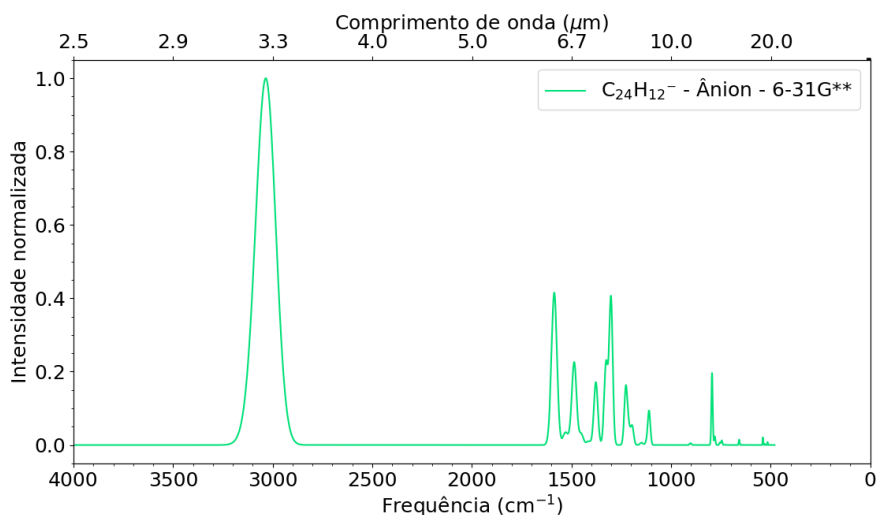


Figura 6: Espectro no IR do coroneno em $\hat{\text{Anion}}^{-1}$, aplicado os fatores de escala, com função de base 6-31G**, obtido nesse trabalho.

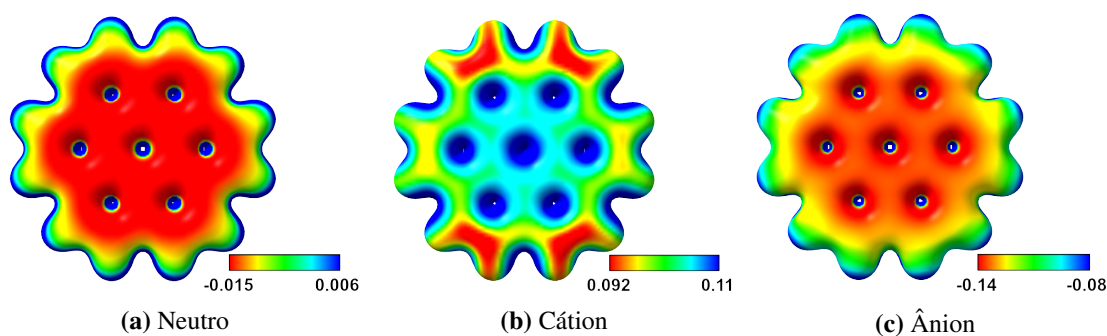


Figura 7: Potencial Eletrostático Molecular do coroneno, valores em E_h .

de mais baixa energia, o que sugere uma certa estabilidade eletrônica, este resultado se equipara aos resultados obtidos por Kateris, Jayaraman, e Wang (2023) utilizando função de base e *software* diferentes.

Na análise dos orbitais moleculares, foram gerados e visualizados os orbitais HOMOs e os LUMOs para o coroneno. A figura 8 ilustra todos os orbitais da tabela 4.

A alternância de cores (vermelho e azul) indica as fases positiva e negativa das funções de onda, que são cruciais para a interação entre os orbitais durante reações químicas. A representação gráfica desses orbitais oferece informações essenciais sobre a distribuição da densidade eletrônica, a reatividade química e as propriedades eletrônicas da molécula.

Orbital	Energia (eV)		
	Neutral	Cátion	$\hat{\text{Anion}}$
HOMO	-5,364	-9.142	1,257
LUMO	-1,326	-5.420	2,387
Gap	4,038	3,722	1,130

Tabela 4: Energia (eV) dos orbitais do coroneno e o *gap*

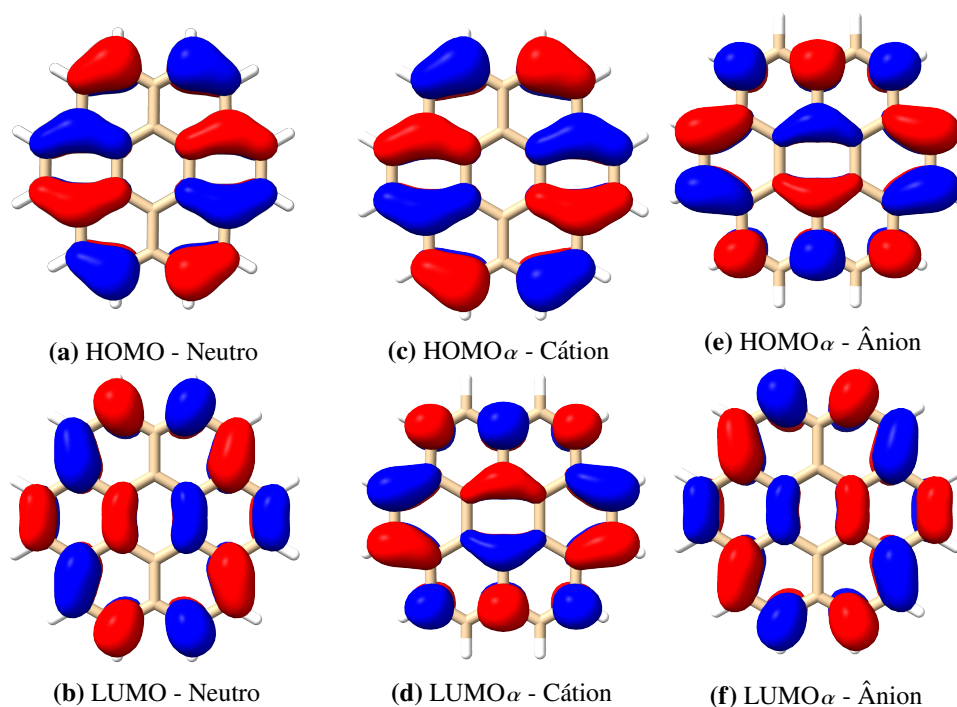


Figura 8: Representação dos orbitais HOMO e LUMO com carga neutra e dos orbitais α ionizados do coroneno

Os MOs desempenham um papel crucial na compreensão dos mecanismos de reação, envolvendo interações que resultam na quebra e na formação de ligações químicas. A análise dos orbitais moleculares complementa a análise do MEP, fornecendo uma visão tridimensional da distribuição de carga na molécula.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

- A aplicação de múltiplos fatores de escala em PAH, com o coroneno, demonstrou ser fundamental para a melhoria da concordância entre os cálculos teóricos e os dados experimentais, no que diz respeito aos espectros no IR.
- A utilização da DFT permitiu uma análise detalhada das propriedades moleculares desses compostos, por meio dos Espectros no IR, o MEP e dos MOs, fornecendo *insights* valiosos sobre distribuição eletrônica e reatividade.
- Além de se aproximar do experimental, conseguimos alinhar também no que diz respeito as emissões devido as vibrações *stretching* e *bending* dos PAHs, apresentadas nas seções 1 e 3.1, este fato permite ter uma comparação mais acurada com relação ao ISM.
- Como os PAHs calculados tem emissões em comprimento de onda similares poderemos vir à aplicar estes fatores de escalas nos demais PAHs que são maiores em relação a geometria molecular, sendo o Circum-coroneno, 2C-coroneno e 3C-coroneno e outros.

- Deve-se considerar que os *softwares* Orca e Gaussian aplicam os funcionais de correlação local, E_c^{VWN} , de forma diferente, isso corrobora com a diferença no espectro no IR e consequentemente nos fatores de escala obtidos no PAHdb. Além disso cabe conhecer outras possíveis diferenças, como as funções de base auxiliares utilizadas em ambos.

AGRADECIMENTOS

M. B. Paião agradece à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro concedido através do Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional (PPGMC), o qual foi fundamental para a realização deste trabalho. D. A. Sales agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à pesquisa do estado do Rio Grande do Sul (FAPERGs) pelo suporte financeiro. Gostaríamos de agradecer o uso dos recursos computacionais fornecidos pelo Sci-Com Lab do Departamento de Física da UFES, que foram financiados pela FAPES (Brasil, TO 1081/2022).

REFERÊNCIAS

- Allamandola, L. J., A. G. G. M. Tielens, e J. R. Barker (1985). “Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands: auto exhaust along the milky way.” Em: 290, pp. L25–L28. DOI: 10.1086/184435.
- Allamandola, L. J., A. G. G. M. Tielens, e J. R. Barker (1989). “Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: The Infrared Emission Bands, the Excitation/Emission Mechanism, and the Astrophysical Implications”. Em: 71, p. 733. DOI: 10.1086/191396.
- Bauschlicher, C. W., A. Ricca, C. Boersma, e L. J. Allamandola (2018). “The NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database: Computational Version 3.00 with Updated Content and the Introduction of Multiple Scaling Factors”. Em: *The Astrophysical Journal Supplement Series* 234.2, p. 32. DOI: 10.3847/1538-4365/aaa019. URL: <http://dx.doi.org/10.3847/1538-4365/aaa019>.
- Boersma, C., C. W. Bauschlicher, A. Ricca, A. L. Mattioda, J. Cami, E. Peeters, F. S. de Armas, G. P. Saborido, D. M. Hudgins, e L. J. Allamandola (2014). “THE NASA AMES PAH IR SPECTROSCOPIC DATABASE VERSION 2.00: UPDATED CONTENT, WEB SITE, AND ON(OFF)LINE TOOLS”. Em: *The Astrophysical Journal Supplement Series* 211.1, p. 8. DOI: 10.1088/0067-0049/211/1/8. URL: <http://dx.doi.org/10.1088/0067-0049/211/1/8>.
- Ditchfield, R., W. J. Hehre, e J. A. Pople (1971). “Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 54.2, pp. 724–728. DOI: 10.1063/1.1674902. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1674902>.

- Gillett, F. C., W. J. Forrest, e K. M. Merrill (1973). “8 - 13-micron spectra of NGC 7027, BD +30 3639, and NGC 6572.” Em: 183, p. 87. DOI: 10.1086/152211.
- Hehre, W. J., R. Ditchfield, e J. A. Pople (1972). “Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules”. Em: *The Journal of Chemical Physics* 56.5, pp. 2257–2261. DOI: 10.1063/1.1677527. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1677527>.
- Kateris, N., A. S. Jayaraman, e H. Wang (2023). “HOMO-LUMO gaps of large polycyclic aromatic hydrocarbons and their implication on the quantum confinement behavior of flame-formed carbon nanoparticles”. Em: *Proceedings of the Combustion Institute* 39.1, pp. 1069–1077. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.07.168>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748922001900>.
- Lu, L., H. Hu, H. Hou, e B. Wang (2013). “An improved B3LYP method in the calculation of organic thermochemistry and reactivity”. Em: *Computational and Theoretical Chemistry* 1015, pp. 64–71. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.04.009>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X13001576>.
- Martin, J. M. (1996). “The vibrational spectra of corannulene and coronene. A density functional study”. Em: *Chemical physics letters* 262.1-2, pp. 97–104.
- Mattioda, A. L., D. M. Hudgins, C. Boersma, C. W. Bauschlicher, A. Ricca, J. Cami, E. Peeters, F. S. de Armas, G. P. Saborido, e L. J. Allamandola (2020). “The NASA Ames PAH IR Spectroscopic Database: The Laboratory Spectra”. Em: *The Astrophysical Journal Supplement Series* 251.2, p. 22. DOI: 10.3847/1538-4365/abc2c8. URL: <http://dx.doi.org/10.3847/1538-4365/abc2c8>.
- Murray, J. S. e P. Politzer (2011). “The electrostatic potential: an overview”. Em: *WIREs Computational Molecular Science* 1.2, pp. 153–163. DOI: <https://doi.org/10.1002/wcms.19>. URL: <https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.19>.
- Neese, F. (2022). “Software update: the orca program system—version 5.0”. Em: *WIREs Computational Molecular Science* 12 (5). DOI: 10.1002/wcms.1606.
- Omont, A. (1986). “Physics and chemistry of interstellar polycyclic aromatic molecules.” Em: 164, pp. 159–178.
- Pettersen, E. F., T. D. Goddard, C. C. Huang, E. C. Meng, G. S. Couch, T. I. Croll, J. H. Morris, e T. E. Ferrin (2021). “UCSF ChimeraX: Structure visualization for researchers, educators, and developers”. Em: *Protein Science* 30.1, pp. 70–82. DOI: <https://doi.org/10.1002/pro.3943>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pro.3943>.
- Puget, J. L. e A. Léger (1989). “A New Component of the Interstellar Matter: Small Grains and Large Aromatic Molecules”. Em: *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 27. Volume 27, 1989, pp. 161–198. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.aa.27.090189.001113>. URL: <https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev.aa.27.090189.001113>.

- Ricca, A., C. W. Bauschlicher, C. Boersma, A. G. G. M. Tielens, e L. J. Allamandola (2012). “The infrared spectroscopy of compact polycyclic aromatic hydrocarbons containing up to 384 carbons”. Em: *Astrophys. J.* 754.1, p. 75.
- Salama, F., E. L. O. Bakes, L. J. Allamandola, e A. G. G. M. Tielens (1996). “Assessment of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon–Diffuse Interstellar Band Proposal”. Em: 458, p. 621. DOI: 10.1086/176844.
- Sales, D. A., M. G. Pastoriza, e R. Riffel (2010). “POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON AND EMISSION LINE RATIOS IN ACTIVE GALACTIC NUCLEI AND STARBURST GALAXIES”. Em: *The Astrophysical Journal* 725.1, p. 605. DOI: 10.1088/0004-637X/725/1/605. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0004-637X/725/1/605>.
- Sales, D. A., M. G. Pastoriza, R. Riffel, e C. Winge (2013). “Polycyclic aromatic hydrocarbon in the central region of the Seyfert 2 galaxy NGC 1808”. Em: *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 429.3, pp. 2634–2642. DOI: 10.1093/mnras/sts542. URL: <https://doi.org/10.1093/mnras/sts542>.
- Tielens, A. (2008). “Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules*”. Em: *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 46. Volume 46, 2008, pp. 289–337. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.astro.46.060407.145211>. URL: <https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev.astro.46.060407.145211>.
- Vosko, S. H., L. Wilk, e M. Nusair (1980). “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”. Em: *Canadian Journal of Physics* 58.8, pp. 1200–1211. DOI: 10.1139/p80-159. URL: <https://doi.org/10.1139/p80-159>.