

Estructura electrónica y vibracional de moléculas con interés astrofísico

Máster en Astrofísica – Universidad de La Laguna

Javier Hermosa Muñoz

Dirigido por:
Javier Hernández Rojas
José Diego Bretón Peña

Departamento de Física

Junio 2018

Índice

Abstract.

1. Introducción.
 2. Métodos teóricos.
 - 2.1. Estructura electrónica.
 - 2.1.1. El método Hartree-Fock.
 - 2.1.2. Métodos post-HF.
 - 2.1.2.a. Møller-Plesset (MP2).
 - 2.1.2.b. Coupled cluster (CCS).
 - 2.1.3. Density functional theory (DFT).
 - 2.2. Estructura vibracional: modos normales de vibración.
 3. Descripción del MOLPRO.
 4. Resultados y discusión.
 - 4.1. Coroneno $C_{24}H_{12}$.
 - 4.2. Coranuleno $C_{20}H_{10}$.
 - 4.3. Fullerenos C_{20} .
 5. Conclusiones.
 6. Agradecimientos.
 7. Referencias.
- Apéndices.
- A. Tablas de caracteres de los grupos puntuales.
 - B. Ejemplo de scripts de programas.

Abstract

In this work we study the properties of certain molecules related to astrophysics. Since the first diatomic molecules were discovered, a lot of molecules have been discovered throughout the space by using infrared wavelength observations. These observations showed the great variety of complex molecules in the universe besides the little diatomic molecules. The complex molecules are important components inside the galaxy interstellar medium. One example of these complex molecules are the PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), such as naphthalene, anthracene or pirene, which are organic compounds containing only hydrogen and carbon. These molecules are composed of multiple aromatic rings. Signatures of these PAHs are found in the spectral bands of the cosmic infrared emission. A variation in the central wavelength of these bands in different space regions have been related with diverse components of the carriers. For instance, if we are considering a HII region, the central wavelength drops to a lower wavelength; and if we consider a planetary nebula, the central wavelength rises to a higher value. Then, the observations of such differences allow us to know the components of the spectral regions.

This work studies the electronic structure of three different polycyclic aromatic hydrocarbons: the coronene ($C_{24}H_{12}$), the corannulene ($C_{20}H_{10}$) and the C_{20} . The latter has not been found yet in the space but we include it because we also want to study how the curvature influence in the molecular properties of the polycyclic aromatic hydrocarbons.

The three molecules have different geometric structures: the coronene is a planar molecule with six rings of benzene, the corannulene has a slight curvature with a central cyclopentane surrounded by five rings of benzene. Each molecule has its own particular symmetry, so the symmetry groups of these three molecules are not the same. The symmetry group of the coronene is the symmetry group D_{6h} , the symmetry group C_{5v} is the one corresponding to the corannulene, and finally, the C_{20} has a symmetry group I_h .

In order to calculate some electronic and vibrational properties of these molecules, we use a package of programs called MOLPRO, which allows us to know the total electronic energy of the molecules, as well as the energy of a lot of mono-electronic levels (occupied or unoccupied). MOLPRO is a set of ab initio program for standard computational chemistry applications. We have used it using different methods, like Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset methods (MP2) or coupled cluster theory (CCS) and density functional theory programs (DFT).

We have started with the coronene, and we have used these methods to get the energy and comparing the energies calculated between them and with some papers we have read. The energies of the corannulene and of the C_{20} have been calculated in the same way.

After that, we have assigned a symmetry element to several energy levels of the three molecules according to the symmetry near the gap dividing the occupied (HOMO) and the unoccupied (LUMO) levels. Nevertheless, the MOLPRO program is not able to identify properly the symmetry groups of the three molecules because it is only able to work with abelian point groups, so we had to assign the energy levels by using some equivalence tables. This assignment has been partially confirmed in the bibliography, including the degeneration of the energy levels. However, the C_{20} levels have been more difficult to assign due to the differences of energy, which were higher than the differences we saw in the coronene and the corannulene. That is why the assignment has not been made.

Afterwards, we have paid special attention to the highest occupied molecular orbital (HOMO) and to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). That is because, as we have stated before, we want to know how the curvature influence in the energy levels and the gap between occupied and unoccupied levels in these three molecules. Again, we can compare the calculations made with the MOLPRO program with others made before in order to know if our calculations were right.

In addition, the normal modes of vibration of the molecules in the ground electronic state have been calculated. The goal of these calculations is, using the harmonic approximation, to know how the atoms in the molecule are moving. We have assigned these normal modes with the aid of the group theory in order to discover what normal modes are active to infrared (IR) or Raman. The frequencies of these IR active modes are closely related with the peaks of the infrared interstellar bands.

Our results show that the HOMO – LUMO gap seems to increase as the curvature increases. It is remarkable in the case of C_{20} , whose curvature is bigger because it is a spheroidal-like molecule, and the gap is quite greater. In fact, we wanted to study the C_{60} , which has been found in the space and therefore their characteristics and properties may be more interesting, but the memory of the computer we have used was not big enough in order to get these calculations.

1. Introducción.

Desde el descubrimiento de las primeras moléculas (diatómicas) en el espacio a través de sus transiciones ópticas, se han descubierto un gran número de moléculas que pueblan este medio debido en gran medida a la observación en longitudes de onda infrarrojas. Estas observaciones demostraron que, aparte de las pequeñas moléculas diatómicas, existen grandes moléculas complejas que son componentes abundantes dentro del medio interestelar de galaxias. Un ejemplo de esto son los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs, por sus siglas en inglés). La existencia de estos PAHs puede inferirse del estudio de las bandas espectrales de la emisión infrarroja cósmica. En el infrarrojo medio aparecen bandas de emisión con picos intensos cuyas longitudes de onda (en μm) son: 3,3; 6,2; 7,7; 8,6; 11,2 y 12,7; además de un conjunto de bandas de menor intensidad en 3,4; 5,2; 5,7; 6,0; 7,4; 12,0; 13,5; 14,2; 15,8; 16,4; 17,0 y 17,4.^{1,2} El cambio en los picos de estas bandas está asociado a la diferente composición de dichas regiones espaciales, por ejemplo, la banda de 7.7 μm cambia su pico de emisión dependiendo de en qué región se encuentre. En una región HII el pico aparece en 7.6 micras. La posición del pico es de 7.8 micras en una nebulosa planetaria.

En este trabajo se estudia la estructura electrónica y vibracional del coroneno ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$), del coranuleno ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}$) y del fullereno C_{20} . De este último no hay evidencias de su presencia en el espacio y lo incluimos en nuestro trabajo con el objetivo de estudiar la influencia de la curvatura en la estructura electrónica.

El coroneno es una molécula plana compuesta por seis anillos de benceno y cuyo grupo puntual es el D_{6h} , mientras que el coranuleno presenta una ligera curvatura y está formado de un ciclopentano rodeado de cinco bencenos y su grupo puntual es el C_{5v} . Por último, el C_{20} tiene estructura dodecaédrica y está compuesto de veinte átomos de carbono unidos entre sí formando 12 anillos de cinco carbonos. Su grupo puntual es el I_h . El C_{20} es el fullereno más pequeño y no está tan estudiado como el C_{60} , del que se han encontrado recientemente evidencias espectrales de su presencia en el espacio y del que se iba a hablar originalmente en este trabajo, pero no se ha podido debido a la capacidad computacional del ordenador en el que se implantaron los cálculos.

Las figuras 1-3 muestran imágenes de la estructura de equilibrio de las distintas moléculas objeto de estudio en este trabajo. Además, en el apéndice A se incluyen las tablas de caracteres de los distintos grupos puntuales de simetría involucrados en este estudio.

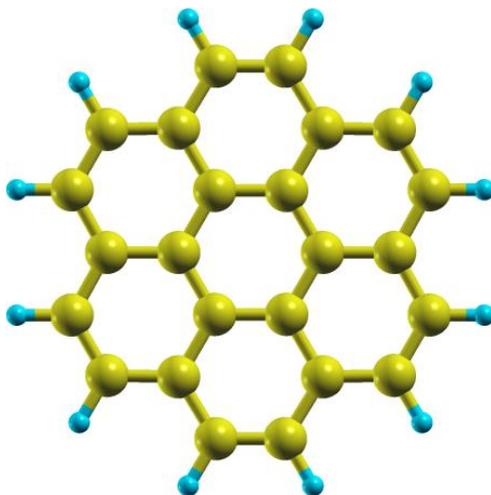


Figura 1: Estructura del coroneno: vista frontal.

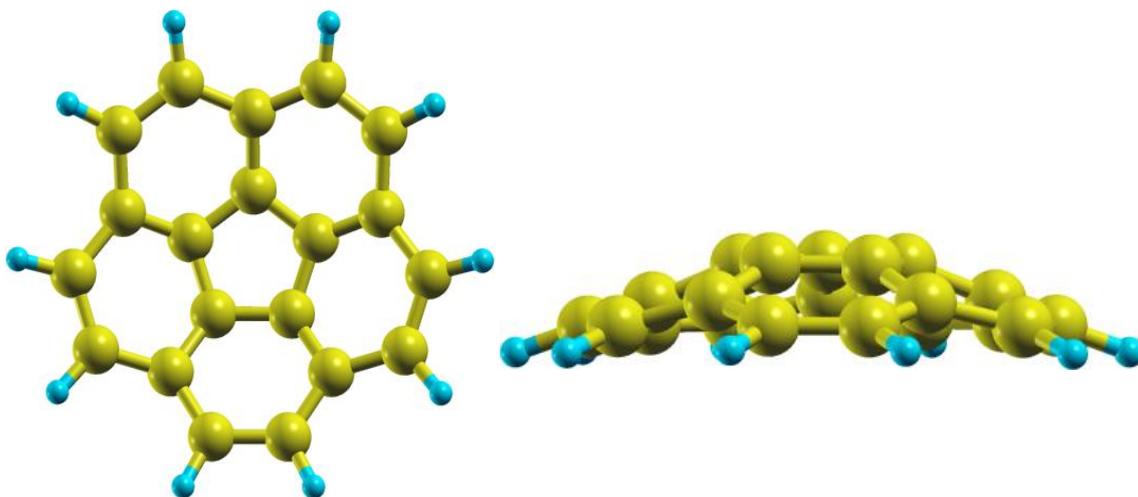


Figura 2: Estructura del coranuleno. Vista frontal (izquierda) y vista lateral (derecha).

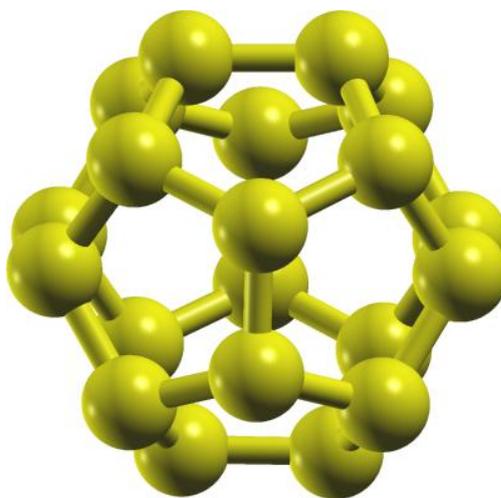


Figura 3: Estructura del C₂₀.

El principal objetivo de este trabajo es obtener la energía del estado fundamental de estas moléculas, así como la distribución de niveles de energía monoeléctricos asociados al estado fundamental y a algunos estados excitados. Se estudiarán además algunas transiciones permitidas entre esos niveles de energía electrónicos. Obtendremos y analizaremos también los modos normales de vibración asociados al estado electrónico fundamental de estas moléculas. Veremos asimismo cómo varían estas propiedades dependiendo de la curvatura de las moléculas involucradas: desde una molécula plana como el coroneno hasta una molécula esférica como el C_{20} .

2. Métodos teóricos.

2.1. Estructura electrónica.

Para poder realizar el cálculo de la estructura electrónica de átomos o moléculas, es necesaria la resolución de la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer se basa en suponer que los electrones se mueven muy rápidamente en relación con el movimiento nuclear. Si consideramos la aproximación de que la masa del núcleo es infinita en comparación con la masa de los electrones, la masa reducida pasa a ser la masa de los electrones, teniendo así un hamiltoniano H de la forma mostrada en la ecuación (2), donde los subíndices en letras latinas hacen referencia a los electrones y los subíndices en letras griegas hacen referencia a los núcleos.

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_\alpha^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha i}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2)$$

El primer sumatorio representa la energía cinética de los electrones; el segundo sumando corresponde a la interacción electrostática de los electrones con el núcleo; mientras que el tercero da cuenta de la interacción entre los electrones.

Dentro del marco de la aproximación de Born-Oppenheimer, que separa los movimientos de los núcleos y de los electrones, la ecuación de Schrödinger (1) es:

$$H\psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E(\{\mathbf{R}_\alpha\})\psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (3)$$

Hemos indicado con **negrita** los vectores de posición de los electrones \mathbf{r}_i y núcleos \mathbf{R}_α . Para resolver la ecuación (3) existen dos principales aproximaciones: los cálculos ab initio y los métodos semiempíricos. La primera resuelve la ecuación de Schrödinger (3) usando solamente como datos los valores de las constantes universales y del número atómico de los átomos involucrados.

Estos cálculos suelen ser bastante caros computacionalmente hablando, por lo que se desarrollaron los denominados métodos semiempíricos, como el de Hückel o el de Pariser-Parr-Pople, que usan una forma más simplificada del hamiltoniano, así como parámetros ajustables con valores obtenidos experimentalmente o a partir de cálculos ab initio. Haremos uso en este trabajo de alguno de estos métodos semiempíricos como ayuda para la asignación de los niveles de energía que se obtienen con los cálculos ab initio.

Los métodos ab initio para la resolución de la ecuación de Schrödinger se dividen básicamente en dos: el método de Hartree-Fock (HF), así como otros que se desarrollan a partir de él (post HF) para dar cuenta de la energía de correlación electrónica como son el Møller-Plesset (HF-MP) y el coupled cluster (CCS), y los métodos basados en la teoría del funcional de densidad (DFT). En la siguiente sección vamos a hacer un breve resumen de los fundamentos teóricos de estos métodos.

2.1.1. El método Hartree-Fock

Los cálculos ab initio atómicos y moleculares suelen empezar haciendo uso del método de Hartree-Fock de campo autoconsistente. Para el caso de átomos este método comienza con la asunción de que la función de onda ψ multielectrónica es similar a la función de onda ψ^0 , asociada a una hamiltoniano H_0 suma de contribuciones monoeléctricas en el que cada electrón está sometido a un potencial que refleja su interacción con los núcleos y una repulsión promedio debida al resto de los electrones. La ecuación de valores propios del correspondiente hamiltoniano, H_0 , es:

$$H^0\psi^0 = E^0\psi^0 \quad (4)$$

Siendo:

$$H^0 = \sum_{i=1}^n h_i \quad (5)$$

el sumatorio de todos los h_i , que para cada electrón i , es la suma de la energía cinética y la energía de interacción del electrón con el núcleo y de la repulsión promediada y con simetría esférica del resto de los electrones. Es decir, se toma una aproximación de campo central.

Esta ecuación (4) de n electrones puede ser entonces dividida en n ecuaciones de 1 electrón, más fáciles de resolver. Esto también implica que la función de onda multielectrónica ψ^0 puede ser reescrita como un producto de n funciones de onda de un electrón con la forma $\psi^0_a(\mathbf{r}_i; \{\mathbf{R}_\alpha\})$, que sólo dependen de las distancias electrón-núcleo:

$$\psi^0 = \psi^0_a(\mathbf{r}_1; \{\mathbf{R}_\alpha\})\psi^0_b(\mathbf{r}_2; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \dots \psi^0_z(\mathbf{r}_n; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (6)$$

Si se introduce el spin electrónico la función de onda multielectrónica se escribe como determinante de Slater para tener en cuenta el Postulado de Simetrización de la Mecánica Cuántica de acuerdo con el carácter fermiónico de los electrones. Así:

$$\psi^0(\mathbf{x}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = (n!)^{-\frac{1}{2}} \det|\phi_a(\mathbf{x}_1; \{\mathbf{R}_\alpha\})\phi_b(\mathbf{x}_2; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \dots \phi_z(\mathbf{x}_n; \{\mathbf{R}_\alpha\})| \quad (7)$$

Donde \mathbf{x}_i representa ahora los grados de libertad orbitales y de spin del electrón i y ϕ_i los spin-orbitales monoeléctricos, cuyo conjunto es ortonormal.

Para encontrar cuál es la mejor función de onda, es decir, la que minimiza la energía del sistema, se utiliza un método variacional basado en reducir el valor medio del hamiltoniano, cuyo valor más bajo se identifica con la energía electrónica para una configuración nuclear fija. El valor medio del hamiltoniano para un estado electrónico ψ es:

$$\langle H\{\mathbf{R}_\alpha\} \rangle = \frac{\int \psi^*(\mathbf{x}; \{\mathbf{R}_\alpha\})H\psi(\mathbf{x}; \{\mathbf{R}_\alpha\})d\mathbf{x}}{\int \psi^*(\mathbf{x}; \{\mathbf{R}_\alpha\})\psi(\mathbf{x}; \{\mathbf{R}_\alpha\})d\mathbf{x}} \quad (8)$$

Este proceso de minimización variacional nos lleva a las ecuaciones de Hartree-Fock³ para cada función monoeléctrica, siendo éstas de la forma:

$$f_1\phi_a(\mathbf{x}_1; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \varepsilon_a\phi_a(\mathbf{x}_1; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (9)$$

Siendo ε_a la energía del orbital y f_1 el operador de Fock:

$$f_1 = h_1 + \sum_u \{J_u(\mathbf{x}_1; \{\mathbf{R}_\alpha\}) - K_u(\mathbf{x}_1; \{\mathbf{R}_\alpha\})\} \quad (10)$$

J_u es el operador de Coulomb, que tiene en cuenta la repulsión coulombiana entre electrones; mientras que K_u es el operador de intercambio y representa la modificación de esta energía por efectos de canje. La acción de estos operadores sobre los estados monoeléctricos es:

$$J_u(\mathbf{x}_1; \{\mathbf{R}_\alpha\})\phi_a(\mathbf{x}_1; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \left\{ \int \phi_u^*(\mathbf{x}_2; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_u(\mathbf{x}_2; \{\mathbf{R}_\alpha\}) dx_2 \right\} \phi_a(\mathbf{x}_1; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (11)$$

$$K_u(\mathbf{x}_1; \{\mathbf{R}_\alpha\})\phi_a(\mathbf{x}_1; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \left\{ \int \phi_u^*(\mathbf{x}_2; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \phi_a(\mathbf{x}_2; \{\mathbf{R}_\alpha\}) dx_2 \right\} \phi_u(\mathbf{x}_1; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (12)$$

Cada función de onda monoeléctrica debe obtenerse a partir de una ecuación del tipo (9) con su correspondiente operador de Fock. Sin embargo, cada operador de Fock depende del resto de los electrones. Esto es por lo que se empieza construyendo unos operadores de Fock monoeléctricos. Estos operadores de Fock se introducen en la ecuación (9) y nos conducen a unas nuevas funciones de onda. Este método iterativo continúa hasta que las soluciones son autoconsistentes.

2.1.2. Métodos post-HF.

2.1.2.a. El método HF-MP2 (Møller-Plesset)

Uno de los principales problemas que tiene el método de Hartree-Fock es que no tiene en cuenta el efecto de correlación entre los electrones. De hecho, la diferencia entre la energía exacta y la proporcionada por el método HF se llama energía de correlación. Esto es por lo que se han desarrollado diversos métodos (llamados post-HF) que se realizan a partir de los resultados de Hartree-Fock. Uno de ellos es el de Møller-Plesset, basado en la aplicación de teoría de perturbaciones.

Este método pretende encontrar el valor de la energía de correlación para el estado fundamental, por lo que se escoge el hamiltoniano de orden cero como una suma de los operadores de Fock como los de la ecuación (10):

$$H_{HF} = \sum_{i=1}^n f_i \quad (13)$$

La función de onda del estado fundamental ϕ_0 es una función propia multielectrónica de este hamiltoniano con valor propio E_0 . Esta energía es la suma de las energías de los orbitales ocupados.

La perturbación que se le aplica a este hamiltoniano de orden cero es:

$$H_1 = H - \sum_{i=1}^n f_i \quad (14)$$

Siendo H el hamiltoniano electrónico. La energía del estado fundamental de Hartree-Fock asociada con la función de onda ϕ_0 normalizada de HF es el valor esperado:

$$E_{HF} = \langle \phi_0 | H | \phi_0 \rangle = \langle \phi_0 | H_{HF} + H_1 | \phi_0 \rangle \quad (15)$$

La energía E_{HF} es, por tanto, la suma de la energía de orden cero, E_0 , y de la corrección a primer orden E_1 , que son:

$$E_0 = \langle \phi_0 | H_{HF} | \phi_0 \rangle \quad (16)$$

$$E_1 = \langle \phi_0 | H_1 | \phi_0 \rangle \quad (17)$$

Por lo tanto, la primera corrección de este método es la que se calcula a partir de la teoría de perturbaciones a segundo orden, que es:

$$E_2 = \sum_{j \neq 0} \frac{\langle \phi_j | H_1 | \phi_0 \rangle \langle \phi_0 | H_1 | \phi_j \rangle}{E_0 - E_j} \quad (18)$$

Como las funciones ϕ son ortogonales, por el teorema de Brillouin⁴ se puede ver que sólo los determinantes excitados dos veces, es decir, sólo los determinantes de Slater que contemplan las excitaciones dobles contribuyen a esta energía:

$$E_2 = \frac{1}{4} \sum_{a,b}^{oc.} \sum_{p,q}^{no\ oc.} \frac{(ab||pq)(pq||ab)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_p - \varepsilon_q} \quad (19)$$

donde las integrales bi electrónicas son:

$$\begin{aligned} (ab||pq) = & \int \phi_a^*(1)\phi_b^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \phi_p(1)\phi_q(2) dx_1 dx_2 \\ & - \int \phi_a^*(1)\phi_b^*(2) \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \right) \phi_q(1)\phi_p(2) dx_1 dx_2 \end{aligned} \quad (20)$$

Refiriéndose a y b a los ocupados y p y q a los no ocupados.

El cálculo a segundo orden de teoría de perturbaciones que acabamos de mostrar es la base del método Møller-Plesset de orden 2 (HF-MP2). Es posible hacer correcciones perturbativas a mayor orden, dando lugar al método HF-MP4, complicándose las ecuaciones y haciendo más largo su cálculo computacional.³

2.1.2.b. El método “coupled cluster” (CCS).

Otro método que se puede utilizar para calcular la energía del sistema es el llamado coupled cluster (CCS).³ Este método se basa también en el de Hartree-Fock. En este método se construyen funciones de onda multielectrónicas utilizando el llamado operador de cluster exponencial para tener en cuenta la correlación electrónica.

La actuación de dicho operador sobre un estado $|\phi_0\rangle$ del sistema se escribe como:

$$|\psi\rangle = e^T |\phi_0\rangle = (1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \dots)|\phi_0\rangle \quad (21)$$

Siendo $|\psi\rangle$ el estado cuya función de onda ψ corresponde a una solución exacta de la ecuación de Schrödinger y $|\phi_0\rangle$ es el estado cuya función de onda ϕ_0 está construida a partir del método de Hartree-Fock. T es un operador que produce una combinación lineal de excitaciones de ϕ_0 . Se suele escribir de la forma $T=T_1+T_2+T_3+\dots$, en donde T_1 es el operador asociado a todas las excitaciones individuales, T_2 el asociado a todas las excitaciones dobles, y así sucesivamente. Estos operadores de excitación se expresan en el formalismo de la segunda cuantización como:

$$T_1 = \sum_i \sum_a t_a^i a_a^+ a_i \quad (22)$$

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{a,b} t_{ab}^{ij} a_a^+ a_b^+ a_j a_i \quad (23)$$

a^+ y a son los operadores de creación y de aniquilación de electrones en los estados monoeléctricos; i y j hacen referencia a los orbitales ocupados y a y b a los no ocupados. Los t son los coeficientes a calcular para encontrar la función de onda $|\psi\rangle$.

Con este método, se puede reescribir la ecuación de Schrödinger (1) como:

$$H|\psi\rangle = H e^T |\phi_0\rangle = E e^T |\phi_0\rangle \quad (24)$$

Si se multiplica a la izquierda por e^{-T} y se proyecta sobre todos los determinantes, obtenemos el conjunto de ecuaciones asociadas a este método:

$$\langle \phi_0 | e^{-T} H e^T | \phi_0 \rangle = E \langle \phi_0 | \phi_0 \rangle = E \quad (25)$$

$$\langle \phi_i | e^{-T} H e^T | \phi_0 \rangle = E \langle \phi_i | \phi_0 \rangle = 0 \quad (26)$$

El objetivo final del método es derivar un operador de cluster de forma que se pueda calcular la función de onda exacta a partir de la función de onda de Hartree-Fock. La implementación práctica del método pasa por calcular de los coeficientes t de los operadores.

2.1.3. Método del funcional de la densidad (DFT).

El otro método utilizado para el cálculo de la energía y la estructura electrónica es el método de los funcionales de densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Este método, en contraste con los anteriores, tiene como variable clave la densidad de probabilidad electrónica. La energía electrónica E es un funcional de la densidad electrónica $\rho(\{\mathbf{r}\})$, en el sentido de que para cada densidad $\rho(\{\mathbf{r}\})$ hay una única energía asociada.

Kohn y Sham⁵ mostraron que la energía exacta del estado fundamental de un sistema de n electrones tendría la forma siguiente:

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(r_1) \nabla^2 \psi_i(r_1) - \sum_{\alpha=1}^N \int \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha 1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \rho(r_1) \rho(r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho_0] \quad (27)$$

Los orbitales monoeléctricos ψ_i son los orbitales de Kohn-Sham, de manera que la densidad de carga exacta del estado fundamental en un punto \mathbf{r} viene dada por:

$$\rho(\{\mathbf{r}\}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\{\mathbf{r}_i\})|^2 \quad (28)$$

El primer término de la ecuación (27) representa la energía cinética de los electrones, el segundo la atracción electrostática núcleo-electrón, el tercero la interacción coulombiana de toda la distribución de carga, y el último es un término de intercambio y correlación. Precisamente es este último término el único que no sabemos cómo obtener de manera exacta.

Para encontrar los orbitales de Kohn y Sham hay que resolver las ecuaciones de Kohn y Sham, que se obtienen aplicando un principio variacional a la energía electrónica $E[\rho]$ con la densidad de carga⁵. Las ecuaciones de Kohn y Sham tienen la forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha 1}} + \int \rho(r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \right\} \psi_i(r_1) = \epsilon_i \psi_i(r_1) \quad (29)$$

Siendo ϵ_i las energías de los orbitales y V_{XC} el potencial de intercambio y correlación, que es la derivada de la energía de intercambio y correlación, de manera que, si se conoce $E_{XC}[\rho]$, rápidamente se sabrá $V_{XC}[\rho]$.

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (30)$$

Estas ecuaciones se suelen resolver también de forma autoconsistente. Primero se propone una densidad de carga ρ inicial y se usa una forma aproximada de E_{XC} para resolver las ecuaciones de forma que se obtengan unos primeros orbitales, que se usan después para calcular otra densidad ρ mejorada, siguiendo así un proceso iterativo, que finalizará de acuerdo a unos criterios de convergencia.

La mayor fuente de problemas a la hora de calcular con precisión mediante DFT proviene de cómo se escoja la energía de intercambio y correlación. Existen varias aproximaciones, como la aproximación de densidad local (LDA), en la que:

$$E_{XC} = \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (31)$$

En esta ecuación $\epsilon_{XC}[\rho(r)]$ es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas de electrones libres homogéneo a una densidad constante.³

Otra aproximación para el cálculo de E_{XC} es con la que se utiliza el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr y el funcional de intercambio de Becke^{6,7}. Este funcional se basa en la aproximación LDA y en la aproximación de gradiente generalizado (GGA), en la que se desarrolla la energía de intercambio y correlación por electrón en función del gradiente de la densidad $\epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \nabla(\rho(\mathbf{r})))$:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + E_C^{LDA} + a_c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (32)$$

Los parámetros de ajuste toman los valores $a_0=0.20$, $a_x=0.72$ y $a_c=0.81$.^{6,7}

2.2. Estructura vibracional.

La ecuación (3) (aproximación de Born-Oppenheimer) separa los grados de libertad de los núcleos de los de los electrones. Esta ecuación nos permite el cálculo de la estructura electrónica con los diversos métodos ab initio suponiendo que los núcleos están fijos en sus posiciones de equilibrio. También es posible calcular la estructura vibracional de la molécula a partir de esa ecuación. Desde el punto de vista de los núcleos, éstos se moverán bajo la acción de la interacción repulsiva de los otros núcleos y atractiva de los electrones distribuidos de acuerdo con su función de onda molecular electrónica. Es decir, los núcleos experimentan un pequeño movimiento en comparación con los electrones, y en primera aproximación este movimiento es armónico.

En principio, todos los átomos de la molécula participan en estas vibraciones en torno a sus puntos de equilibrio. Las energía cinética y potencial de la vibración pueden expresarse mediante las denominadas coordenadas normales, que son combinaciones lineales de las posiciones $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ y de las masas de los núcleos atómicos. Las vibraciones que corresponden a desplazamientos a lo largo de estas posiciones se llaman modos normales.

El número de modos normales de vibración de una molécula no lineal es, en general, $3N-6$, siendo N el número de átomos constituyente de la molécula, ya que a los $3N$ grados de libertad hay que restarles 3 grados de libertad rotacionales y otros tres traslacionales. No es necesario saber la forma detallada de los modos normales para saber cuáles son activos al infrarrojo o al Raman, sino que es suficiente conocer su simetría porque en la aproximación armónica que se toma, la función de onda del estado fundamental de vibración ha de ser totalmente simétrica.³

Existen varios tipos de movimientos vibracionales en una molécula, como el “stretching”, que consiste en un cambio en las longitudes de los enlaces, o el “bending”, consistente en un cambio en los ángulos entre dos enlaces.

3. Descripción del MOLPRO.

Los métodos que se acaban de describir están integrados en un conjunto de programas llamado MOLPRO^{8,9} implementado en la estación de trabajo nodo32 del cluster de estaciones de trabajo del Grupo de Investigación con 32 Gb de memoria RAM. Esta capacidad ha limitado los cálculos de las moléculas objeto de estudio.

Básicamente el programa está diseñado para resolver la ecuación de Schrödinger (1) transformándola en una ecuación algebraica que se resuelve con métodos numéricos. Para transformarla se representa la función de onda de los electrones como combinación lineal de ciertos conjuntos de bases finitas (como por ejemplo las bases gaussianas).

El programa empieza a funcionar al proporcionarle un archivo de entrada. En este archivo de entrada se le suministra algunos datos de la molécula, como la geometría, las bases a utilizar y el método de cálculo. En el apéndice B se muestra un esquema del programa. Como ejemplo ilustrativo de archivo de entrada del MOLPRO, presentamos el correspondiente cálculo de la estructura de la molécula del formaldehído (H_2CO), que es una molécula plana de cuatro átomos, cuyo formato de entrada es del tipo:

```
geometry={
  4
  FORMALDEHYDE
  C      0.0000000000    0.0000000000   -0.5265526741
  O      0.0000000000    0.0000000000    0.6555124750
  H      0.0000000000   -0.9325664988   -1.1133424527
  H      0.0000000000    0.9325664988   -1.1133424527
}
basis=vdz
hf
```

Cada átomo tiene su posición en los ejes X, Y y Z. En este caso, es fácil comprobar que los dos hidrógenos son simétricos en torno al eje Y. Después de indicar la geometría, aparece el conjunto de las bases a utilizar. En este caso, se tiene la base doble zeta, compuesta por dos funciones de Slater para cada capa interna (core) de cada átomo y una para cada orbital atómico en la capa de valencia.

Por último, aparece el cálculo que se desea realizar. En este caso, simplemente tenemos un cálculo de Hartree-Fock. Con este cálculo podemos obtener una primera aproximación a la energía del sistema y la de sus orbitales.^{8,9,10}

Aunque esta molécula no haya sido objeto de estudio en este trabajo, es interesante notar que es muy abundante en el medio interestelar, al igual que el metanol (CH_3OH). Últimamente ha cobrado interés en el contexto astrofísico ya que se ha publicado recientemente un artículo¹¹ sobre su proceso de formación en el espacio. Se ha propuesto un modelo de formación a partir de la hidrogenación sucesiva del dióxido de carbono.¹¹ Estas dos, el formaldehído y el metanol, son las moléculas orgánicas más simples detectadas.

Para el cálculo de los modos normales de vibración es necesario utilizar un método de optimización geométrica implementado en el MOLPRO que relaja su estructura antes del cálculo de las distintas frecuencias.

Algunos de los métodos no han podido ser realizados con alguna de las moléculas. Éstas tienen gran número de electrones y la memoria disponible en el ordenador en el que se hacen los cálculos (32 Gb) no ha sido suficiente. Ése es también el motivo por el que se ha decidido incluir en el trabajo el fullereno más simple, el C_{20} , en lugar del C_{60} . Además, el programa no es capaz de resolver adecuadamente el grupo puntual de simetría de las moléculas por su complejidad, de forma que ha habido que identificar los niveles con la ayuda de métodos semiempíricos como el de Hückel, cuyos resultados aparecen en las referencias, así como con tablas de equivalencia entre distintos grupos puntuales.

4. Resultados y discusión.

Se han efectuado cálculos de la energía electrónica total de la molécula utilizando los métodos: Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset (MP2) y coupled cluster (CCS) y teoría del funcional de la densidad (DFT). En el caso del coupled cluster se han realizado cálculos que involucran excitaciones individuales y excitaciones dobles (CCSD). También se han efectuado cálculos con el método que también incluye el tratamiento perturbativo de las excitaciones triples (CCSD(T)), aunque sólo en el coroneno debido a la capacidad computacional. En el DFT se aplica la aproximación de densidad local (LDA) con y sin restricción de spin. Que no haya restricción de spin significa que no hay el mismo número de electrones con distinto spin, mientras que en el otro se fuerza a que sean iguales.

Se han obtenido los niveles de energía monoeléctricos de las moléculas con los métodos HF y DFT ya que los otros métodos no incluían este cálculo.

El programa MOLPRO, como ya se ha comentado, sólo es capaz de obtener los grupos de simetría abelianos, por lo que no es capaz de asignar correctamente el grupo de simetría de las tres moléculas que se estudian, sino que los asocia a un subgrupo abeliano de éste. Ésto ha complicado la asignación de los estados monoeléctricos de acuerdo con el grupo de simetría correcto.

Todas las moléculas que estudiamos contienen el átomo de carbono y dos de ellas el de hidrógeno. La configuración electrónica fundamental del C es $1s^2 2s^2 2p^2$, mientras que la configuración del H es $1s$. Un cálculo HF de la energía del átomo de C con el MOLPRO da un valor de 1006 eV, de manera que es de esperar que el orden de magnitud de las energías que se calculen dependa del número de átomos de carbono de cada molécula dado que la energía del átomo de H es bastante menor (13 eV).

4.1. Coroneno ($C_{24}H_{12}$).

El coroneno es una molécula formada por 24 átomos de carbono y 12 átomos de hidrógeno, de forma que el número total de electrones de la molécula es 156. De esos 156 electrones, un total de 48 (24×2) están asociados como electrones de core ($1s^2$) a cada átomo de C, mientras que los restantes 108 (96 del C y 12 del H) electrones son de valencia. De estos 108 electrones de valencia sólo 24 formarán parte de los orbitales monoeléctricos de tipo π (p_z) y los restantes 84 ($72 + 12$) ocupan orbitales de tipo σ (sp^2). Los resultados obtenidos para la energía electrónica total del coroneno se muestran en las tablas 1 y 2. La tabla 1 corresponde a los resultados obtenidos con los métodos HF y post HF, mientras que la tabla 2 muestra los valores correspondientes a los métodos DFT.

Método empleado	Energía (eV)
HF	-24925,591
MP2	-25009,401
CCSD	-25010,758
CCSD(T)	-25015,135

Tabla 1: Valores de la energía del coroneno para métodos HF y post HF.

Método empleado	Energía (eV)
DFT – LDA	-24859,466
DFT - B3LYP	-25076,365

Tabla 2: Valores de la energía del coroneno para métodos DFT.

También se hizo el cálculo LDA sin restricción de spin, pero al ser una molécula de capa cerrada, el resultado es lógicamente el mismo que con restricción de spin. Para conseguir una mayor precisión de los datos se hizo uso también del método de optimización geométrica implementado en el MOLPRO. Este método, iterativo, busca las posiciones de equilibrio de los átomos dentro de la molécula permitiendo así un mejor cálculo de las transiciones entre los niveles de energía. Sin embargo, no se muestran los resultados energéticos de ambos ya que las diferencias son inferiores al electronvoltio.

La mejor estimación de la energía exacta es la proporcionada por el método CCSD(T), ya que da buena cuenta de la energía de correlación, lo que no ocurre con el Hartree-Fock. Por su parte, los resultados del DFT, especialmente el B3LYP, sobreestiman el valor de la energía debido a las aproximaciones que se toman en este método.

En la figura 4 se muestran todos los niveles de energía monoeléctronicos calculados del coroneno con el método DFT-B3LYP porque el coupled-cluster implementado en el MOLPRO no da los niveles, sólo la energía total. En la figura 5 se representan aquellos niveles (niveles π) próximos al HOMO y al LUMO. Obsérvese en la figura 5 el gap existente entre los niveles de core y los de valencia.

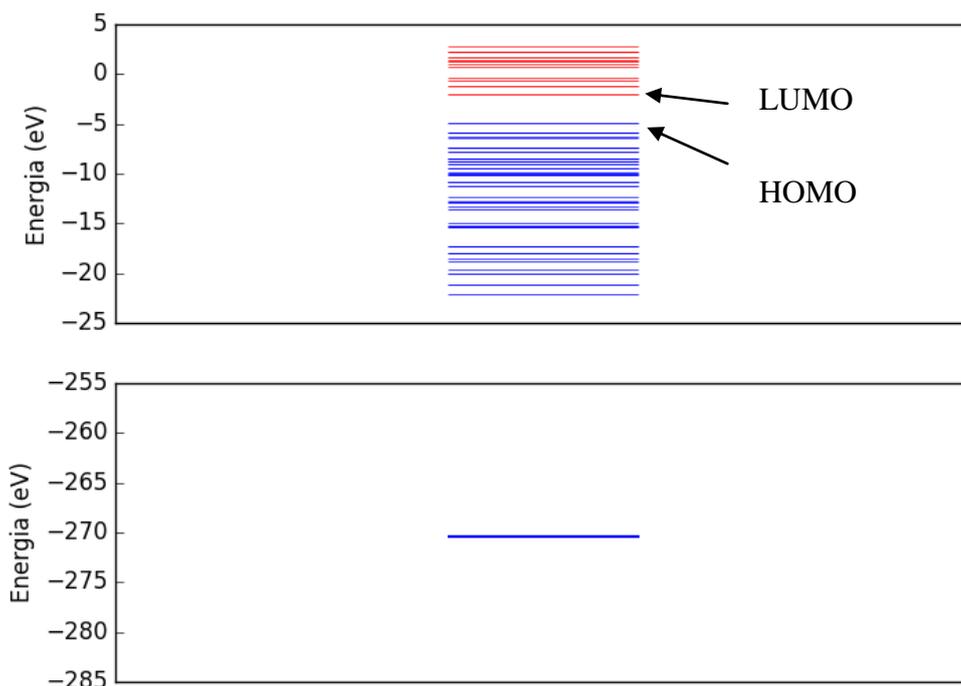


Figura 4: Niveles de energía de valencia (arriba) y de core (abajo) del coroneno. En azul, niveles ocupados. En rojo, niveles no ocupados.

Si se representan a una escala menor los niveles de core, es posible observar una separación de estos niveles de alrededor de 0,2 eV. La razón de esta separación es debida a los distintos entornos de los carbonos en la molécula, como se puede apreciar en la figura 1 (carbonos internos, carbonos externos, carbonos con enlace a un hidrógeno, ...).

Como ya se ha dicho, el grupo puntual de simetría de la molécula es D_{6h} , con lo que sus elementos de simetría (como se puede ver en el apéndice A) corresponden a niveles no degenerados (A y B) y a niveles degenerados doblemente (E).

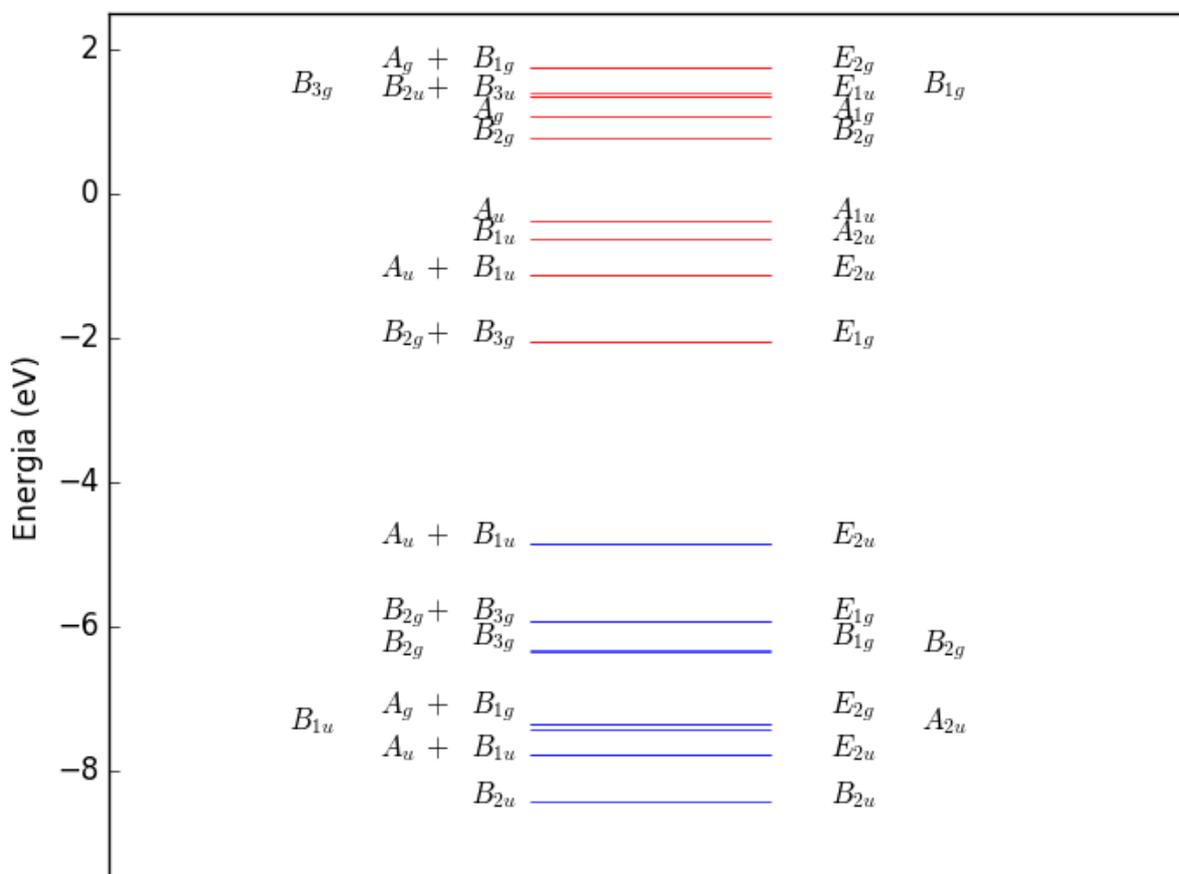


Figura 5: Asignación de los niveles de energía del coroneno en función de las especies de simetría. En azul, niveles ocupados. En rojo, niveles no ocupados. A la izquierda, elementos de simetría asignados por MOLPRO del grupo D_{2h} . A la derecha, asignación de elementos de simetría del grupo D_{6h} . Las sumas que aparecen son en realidad sumas directas.

Los niveles han sido ordenados por el programa MOLPRO siguiendo el grupo puntual D_{2h} (subgrupo del D_{6h}). Por ello, ha sido necesario cambiar la asignación de los niveles, lo que ha sido posible gracias a la correlación entre ambos grupos, que se establece en la tabla 3. La asignación correcta se representa a la derecha de los niveles monoeléctricos. Se ha hecho uso de la referencia 12 que los asigna de acuerdo al método semiempírico de Hückel para comprobar que la asignación es correcta.

D_{6h}	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	E_{1g}	E_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	B_{1u}	B_{2u}	E_{1u}	E_{2u}
D_{2h}	A_g	B_{1g}	B_{3g}	B_{2g}	$B_{2g} \oplus B_{3g}$	$A_g \oplus B_{1g}$	A_u	B_{1u}	B_{3u}	B_{2u}	$B_{2u} \oplus B_{3u}$	$A_u \oplus B_{1u}$

Tabla 3: Relación entre los elementos de simetría del grupo puntual D_{6h} con su subgrupo D_{2h} .¹³

Además del cálculo de la energía de la molécula, también se han calculado algunas transiciones entre niveles de energía monoeléctricos. En el coroneno, tanto el HOMO como el LUMO son estados degenerados, y las representaciones irreducibles de los estados excitados se obtienen con el producto directo $E_{2u} \otimes E_{1g} = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus E_{1u}$. Los tres estados resultantes se separan energéticamente, estando prohibidas las transiciones entre el estado fundamental $^1A_{1g}$ a los estados B por simetría.

Las longitudes de onda de las transiciones se muestran en la tabla 4. También se muestran los valores obtenidos con el método de optimización geométrica del MOLPRO, que relaja la estructura.

Transición electrónica	DFT-LDA	DFT-B3LYP	HF	Ref. ¹⁴
$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$	451,69 (429,83)	452,05 (440,75)	148,95 (139,82)	443,21
$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$	346,61 (327,90)	345,23 (333,10)	125,72 (119,91)	340,54
$^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$	287,31 (268,77)	288,34 (276,44)	109,65 (103,19)	284,65

Tabla 4: Longitudes de onda (en nm) de las transiciones de los tres primeros niveles del coroneno. Entre paréntesis, se muestran los resultados tras la optimización geométrica.

Los métodos de DFT se acercan en gran medida a los valores del artículo de referencia, con unos errores relativos por debajo del 3%, mientras que las longitudes de onda obtenidas por el método de Hartree-Fock se encuentran lógicamente muy alejadas, dado que es el método más simple. También se observa que, mientras que la optimización apenas variaba los valores de las energías, sí cambia apreciablemente las longitudes de onda, que tienden a alejarse en algunos casos de los valores del artículo, pero en otros es más cercano. También se hizo el cálculo LDA sin restricción de spin, obteniéndose los mismos resultados que con LDA con restricción de spin.

Además de calcular la longitud de onda del gap HOMO-LUMO y la energía total de las moléculas, se han calculado los modos normales de vibración. La representación irreducible de vibración es:

$$\Gamma^{\text{vib}} = 6A_{1g} \oplus 2A_{1u} \oplus 2A_{2g} \oplus 6A_{2u} \oplus 5B_{1g} \oplus 3B_{1u} \oplus 4B_{2g} \oplus 6B_{2u} \oplus 5E_{1g} \oplus 11E_{1u} \oplus 12E_{2g} \oplus 6E_{2u}$$

En la tabla 5 se presentan los modos normales de vibración del coroneno. Abarcan un largo rango de frecuencias (o longitudes de onda), desde valores de longitud de onda muy grandes ($\sim 100 \mu\text{m}$) debidos a los denominados modos de respiración de la molécula (bending en el plano del enlace C-H y fuera del plano), pasando por valores de $7,7 \mu\text{m}$ (1300 cm^{-1}) (stretching C-C) y hasta valores del infrarrojo cercano ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$) causados por la interacción C-H (stretching). Se puede comprobar que los picos intensos de la introducción aparecen aproximadamente en esta tabla.

95.49 (E _{2u})	610.94 (E _{2u})	959.1 (B _{1u})	1316.11 (E _{1u})	1750.06 (A _{2u})
136.77 (B _{1u})	614.14 (B _{1u})	1007.47 (B _{1g})	1328.32 (A _{1g})	1795.1 (A _{1g})
181.04 (A _{2g})	686.47 (B _{1g})	1076.14 (E _{2g})	1338.81 (B _{1g})	1813.85 (E _{1u})
244.83 (B _{2g})	718.23 (A _{2u})	1076.55 (A _{1u})	1422.97 (E _{1u})	1825.86 (E _{2g})
327.17 (E _{1g})	719.26 (B _{2g})	1082.41 (E _{1g})	1457.29 (A _{1g})	3333.63 (B _{1g})
328.67 (E _{2u})	727.43 (E _{2g})	1091.52 (E _{2u})	1457.68 (B _{2u})	3334.9 (E _{1u})
393.11 (E _{2g})	736.02 (E _{1g})	1096.51 (B _{2g})	1522.46 (E _{2g})	3337.58 (E _{2g})
407.99 (E _{1u})	835.86 (E _{1u})	1112.51 (B _{2u})	1527.39 (E _{1u})	3338.75 (A _{2u})
497.38 (E _{1g})	854.95 (A _{2g})	1114.96 (A _{1g})	1547.09 (A _{2u})	3354.93 (B _{2u})
508.58 (B _{2u})	860.42 (E _{2u})	1239.7 (E _{1u})	1562.37 (E _{2g})	3356.77 (E _{2g})
511.68 (A _{1g})	879.55 (E _{1u})	1257.49 (E _{2g})	1595.88 (E _{2g})	3359.69 (E _{1u})
528.07 (E _{2g})	915.37 (E _{2u})	1261.42 (A _{2u})	1653.13 (E _{1u})	3361.51 (A _{1g})
573.88 (A _{1u})	940.94 (E _{1g})	1269.15 (B _{2u})	1676.89 (B _{2u})	
606.72 (A _{2u})	956.22 (B _{2g})	1305.23 (E _{2g})	1694.95 (B _{1g})	

Tabla 5: Frecuencia (número de onda) de los modos normales del coroneno (en cm^{-1}). Se indican los elementos de simetría de los modos normales del grupo puntual D_{6h} .

Los modos activos al infrarrojo (en rojo en la tabla 5), que son los que se observan en los picos de emisión, son los correspondientes a los elementos de simetría E_{1u} y A_{2u} . Los modos activos al Raman (en azul en la tabla 5) son los correspondientes a los elementos de simetría A_{1g} , E_{1g} y E_{2g} . El resto de modos son modos silenciosos.

Al realizar los cálculos, los elementos de simetría de los modos normales aparecían según el grupo puntual D_{2h} , y han sido convertidos a los del grupo D_{6h} con la ayuda de la tabla 3. Sin embargo, los elementos de simetría B_3 y B_1 se han intercambiado para la identificación de los modos degenerados en el grupo D_{6h} . La razón de que aparecieran intercambiados es desconocida, seguramente debida al programa de cálculo de frecuencias.

4.2. Coranuleno ($C_{20}H_{10}$).

Esta molécula está formada por 20 átomos de carbono y 10 de hidrógeno, por lo que tiene un total de 130 electrones, 40 de ellos de core asociados a los 20 átomos de C y 90 ($4 \times 20 + 10$) en la capa de valencia. 70 de los electrones de la capa de valencia son tipo σ y 20 son tipo π . Sus energías se muestran en la tabla 6 para los métodos HF y post HF y en la tabla 7 para métodos DFT.

<i>Método empleado</i>	Energía (eV)	Ref.¹⁵
<i>HF</i>	-20768,526	-20767,887
<i>MP2</i>	-20838,598	-20838,444
<i>CCSD</i>	-20839,762	

Tabla 6: Valores de la energía del coranuleno para métodos HF y post HF.

<i>Método empleado</i>	Energía (eV)
<i>DFT – LDA</i>	-20713,597
<i>DFT - B3LYP</i>	-20894,398

Tabla 7: Valores de la energía del coranuleno para métodos DFT.

En este caso incluimos en la tabla los datos de la referencia [15], que está calculada con el programa Gaussian. Se comprueba que los valores obtenidos con el MOLPRO no están muy alejados de este valor. El valor más cercano a la energía exacta es el CCSD y con el DFT-B3LYP de nuevo sobreestimando la energía total. El valor de la energía con el método DFT-LDA sin restricción de spin es el mismo que el DFT-LDA con restricción de spin al ser de capa cerrada también, por lo que no se incluye.

Los niveles de energía monoeléctronicos del coranuleno se muestran en la figura 6, calculados con el método DFT-B3LYP. Al igual que en el coroneno, es posible apreciar a una menor escala una separación entre los niveles del core. La separación es de unos 0,5 eV, siendo del mismo orden de magnitud que en el coroneno, y debiéndose la diferencia a que los entornos de los distintos C son ligeramente distintos. En la figura 7, por su parte, se muestran los niveles de energía (tipo π) que se encuentran cerca del HOMO y del LUMO.

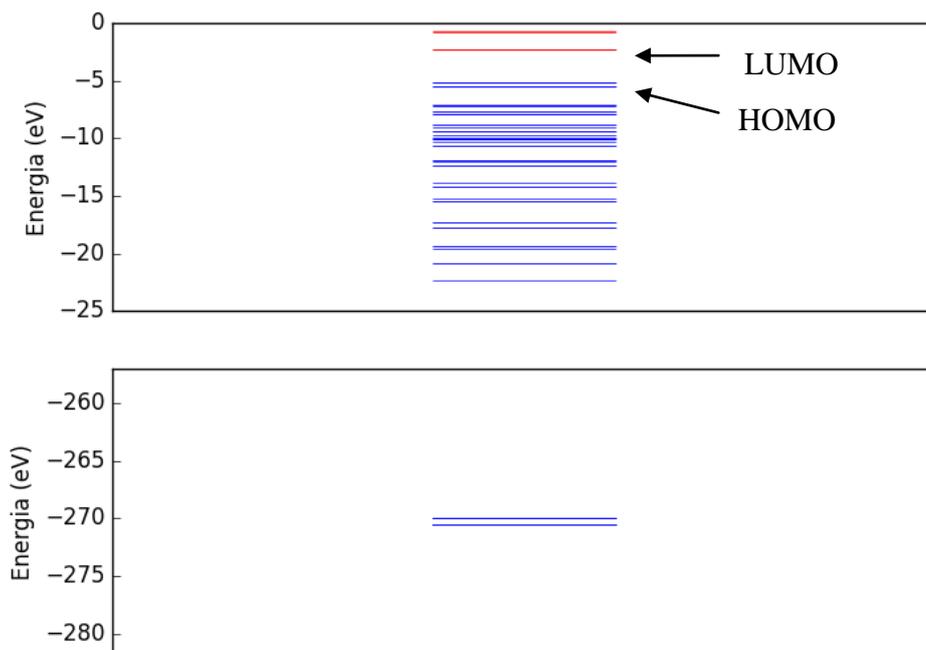


Figura 6: Niveles de energía de valencia (arriba) y de core (abajo) del coranuleno. En azul, niveles ocupados. En rojo, niveles no ocupados.

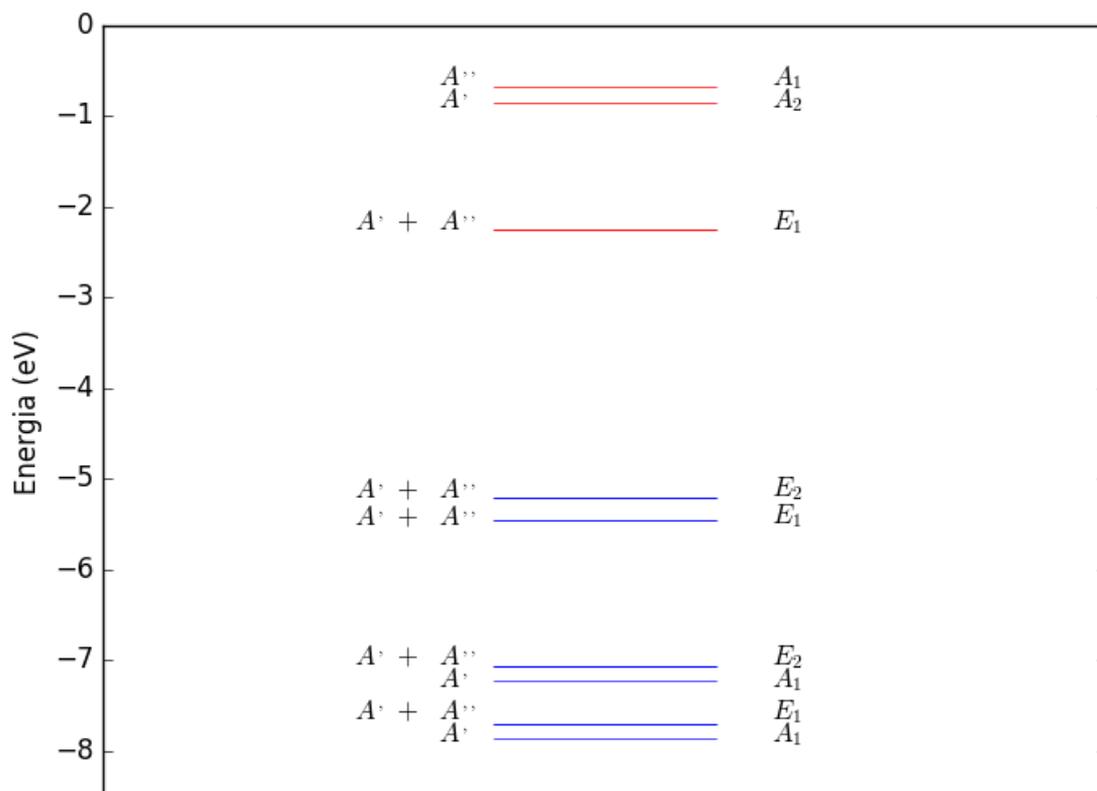


Figura 7: Asignación de los niveles de energía del coranuleno en función de las especies de simetría. En azul, niveles ocupados. En rojo, niveles no ocupados. A la izquierda, elementos de simetría asignados por MOLPRO (grupo de simetría C_s). A la derecha, asignación de elementos de simetría del grupo puntual C_{5v} . Las sumas son en realidad sumas directas.

En el caso del coranuleno, el programa lo reconoce con el grupo puntual C_s , que es un subgrupo del grupo puntual C_{5v} , por lo que los niveles aparecen con elementos de simetría que no son los suyos. Entonces, hemos buscado el elemento de simetría real del coranuleno utilizando la tabla de equivalencia 8 y comprobando los resultados en la bibliografía¹⁵. El grupo C_{5v} contiene niveles no degenerados (A) y niveles degenerados doblemente (E), siendo los A_1 y los E_1 activos al infrarrojo y los A_1 , E_1 y E_2 activos al Raman.

C_{5v}	A_1	A_2	E_1	E_2
C_s	A'	A''	$A' \oplus A''$	$A' \oplus A''$

Tabla 8: Relación entre los elementos de simetría del grupo puntual C_{5v} con su subgrupo C_s .¹³

Los datos de la transición electrónica HOMO-LUMO del coranuleno se muestran en la tabla 9, y muestran un patrón similar al del coroneno aunque los valores optimizados se encuentran muy cerca del valor del artículo¹⁶, con errores menores del 2%, mientras que sin optimizar los errores del DFT rondan el 10%. Al igual que en el coroneno, el coranuleno es una molécula de capa cerrada, con lo que hay que realizar el producto directo $E_1 \otimes E_2 = E_1 \oplus E_2$. La transición desde el estado fundamental 1A sólo está permitida al estado 1E_1 .

Transición electrónica	DFT-LDA	DFT-B3LYP	DFT-LDA (Sin rest. spin)	HF	Ref. ¹⁶
$^1A \rightarrow ^1E_1$	467,65 (409,62)	460,60 (417,33)	461,56 (409,62)	137,87 (126,31)	409,19

Tabla 9: Longitudes de onda (en nm) de la transición HOMO-LUMO del coranuleno. Entre paréntesis, resultados tras la optimización geométrica del MOLPRO.

Al igual que en el coroneno, se han calculado los modos normales de vibración, que se muestran en la tabla 10. Su representación irreducible de vibración es:

$$\Gamma^{\text{vib}} = 9A_1 \oplus 7A_2 \oplus 16E_1 \oplus 18E_2$$

En este caso, los modos normales tienen un rango de frecuencias parecido a las calculadas para el coroneno, lo que se puede explicar por la similaridad entre ambas moléculas, ya que tienen un número parecido de átomos de carbono y de hidrógeno. En este caso, sólo podemos diferenciar entre los niveles degenerados y los no degenerados, ya que MOLPRO no diferencia sus elementos de simetría y, como se puede apreciar en la tabla 8, no hay manera de diferenciar entre los niveles E_1 y E_2 .

Como ya se dijo, los modos activos al infrarrojo serían los modos con simetría A_1 y E_1 , los modos activos al Raman serían los modos con simetría A_1 , E_1 y E_2 ; mientras que los modos con simetría A_2 son modos silenciosos.

149.86 (A)	731.67 (E)	1244.58 (E)	1824.12 (E)
152.07 (E)	809.05 (E)	1251.97 (E)	1841.36 (E)
302.64 (E)	842.43 (E)	1291.3 (E)	3329.47 (A)
341.19 (E)	886.24 (E)	1318.88 (A)	3330.36 (E)
433.95 (E)	911.28 (E)	1338.53 (A)	3331.34 (E)
467.83 (E)	926.45 (E)	1430.97 (E)	3350.4 (E)
495.62 (E)	937.23 (A)	1479.25 (E)	3352 (E)
585.05 (E)	1006.58 (A)	1526.7 (E)	3353.64 (A)
587.28 (A)	1075.69 (A)	1553.01 (E)	
597.59 (A)	1081.37 (E)	1583.18 (A)	
637.69 (A)	1088.87 (E)	1584.59 (E)	
656.1 (E)	1117.89 (A)	1626.62 (E)	
692.81 (A)	1142.19 (E)	1632.86 (A)	
694.87 (E)	1220.17 (E)	1811.55 (A)	

Tabla 10: Frecuencia (número de onda) de los modos normales del coranuleno. Se incluyen los elementos de simetría de cada modo normal.

4.3. Fullerenos C_{20} .

Por último, los datos de energía electrónica total que hemos obtenido para el C_{20} se encuentran en las tablas 11 y 12. Incluimos algunos resultados obtenidos en la bibliografía¹⁷. El C_{20} está lógicamente formado por 20 átomos de carbono, es decir, tiene 120 electrones, 40 de ellos de core y 80 de valencia, de los cuales 20 son π y 60 σ .

Método empleado	Energía (eV)
HF	-20585,229
MP2	-20658,072
CCSD	-20654,774

Tabla 11: Valores de la energía del C_{20} con métodos HF y post HF.

<i>Método empleado</i>	Energía (eV)	Ref.¹⁷
<i>DFT – LDA</i>	-20528,404	
<i>DFT - B3LYP</i>	-20703,748	-20733,983
<i>DFT – LDA (Sin restricción de spin)</i>	-20536,002	

Tabla 12: Valores de las energías del C_{20} con métodos DFT.

Los niveles de energía del C_{20} se muestran en la figura 8, y los elementos de simetría de los niveles que se encuentran cerca del HOMO y del LUMO en la figura 9. Estos niveles deberían aparecer degenerados cinco, tres y una vez en la figura 9 aunque no se aprecie claramente.¹⁸

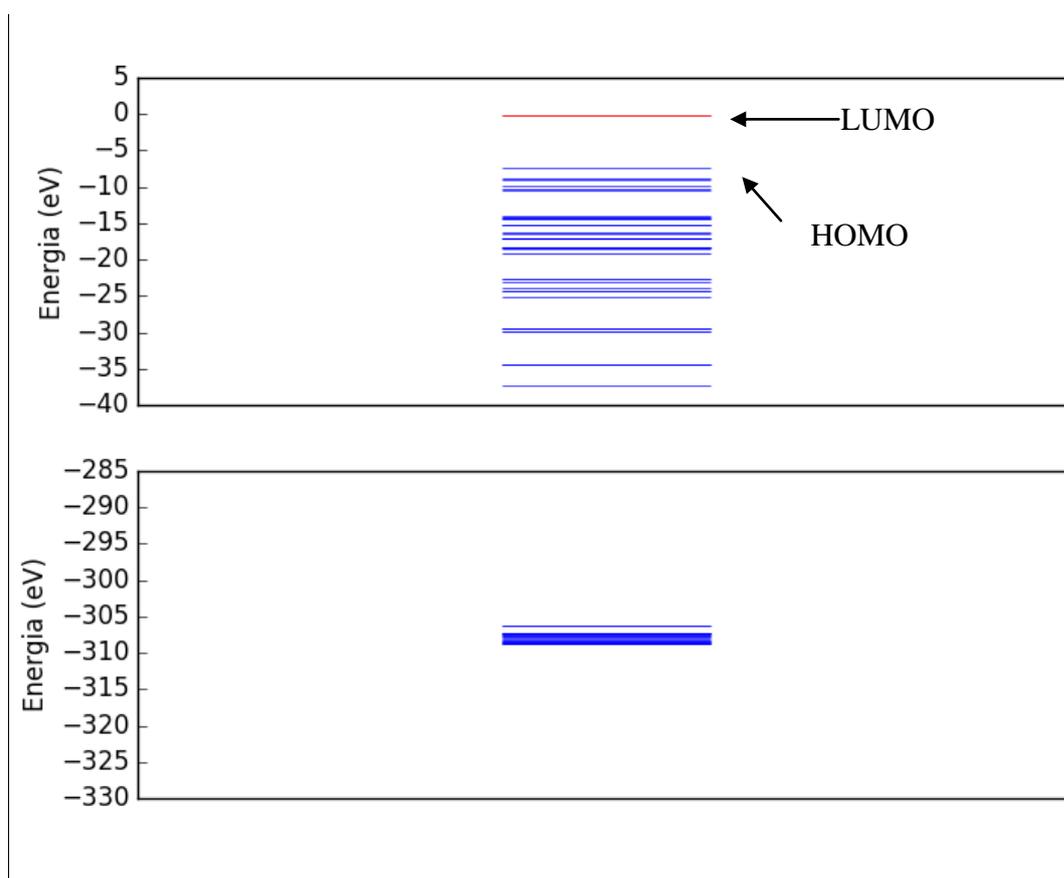


Figura 8: Niveles de energía de valencia (arriba) y de core (abajo) del C_{20} . En azul, niveles ocupados. En rojo, niveles no ocupados.

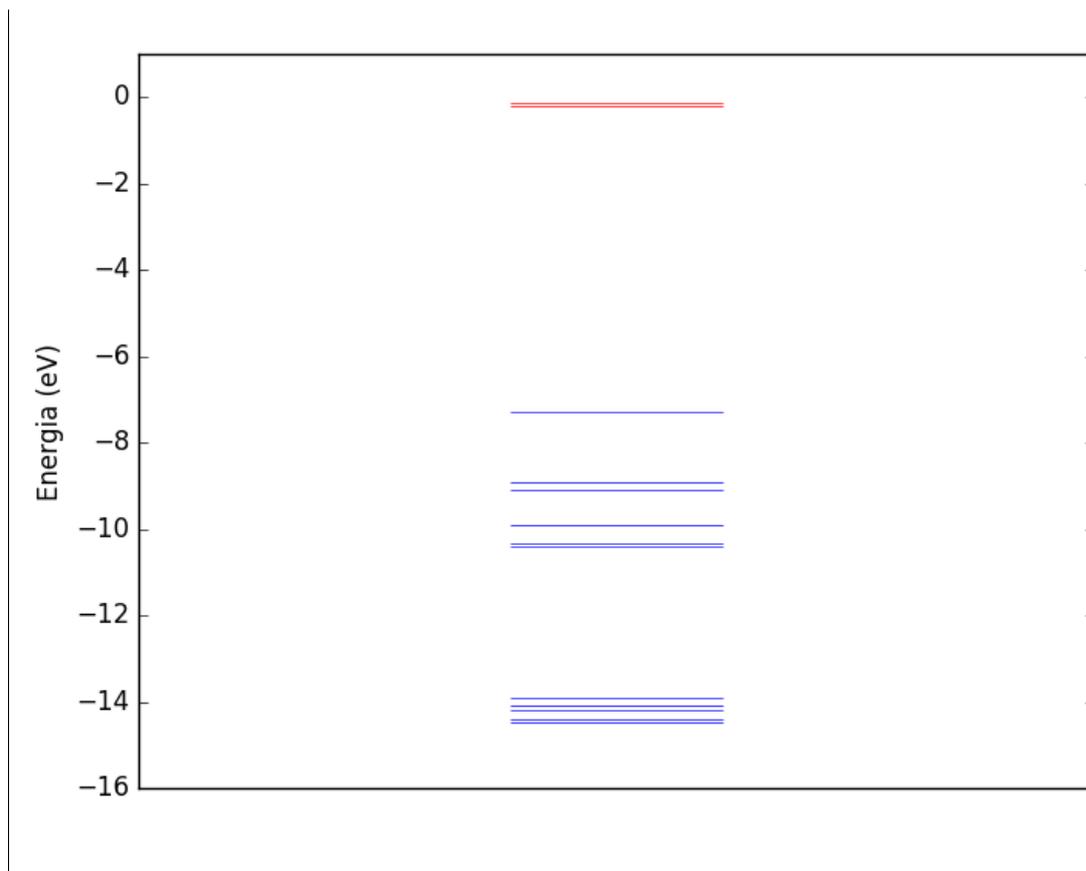


Figura 9: Elementos de simetría de los niveles de energía del C₂₀. En azul, niveles ocupados. En rojo, niveles no ocupados.

Como se ve en la figura 9, la asignación de los elementos de simetría del C₂₀ es más complicada que en las dos moléculas anteriores puesto que el programa lo reconoce con el grupo puntual C₁, que es el más simple ya que su única simetría es la identidad, lo que quiere decir que todos los niveles aparecen con el elemento de simetría A en el MOLPRO. La asignación, por tanto, no se ha hecho ya que no había garantía suficiente de que fuera correcta. El grupo puntual de simetría del C₂₀ es el I_h, con lo que tiene niveles sin degenerar (A), y niveles degenerados 3 (T), 4 (G) y 5 veces (H).

Los modos activos al infrarrojo serían los de elemento de simetría T_{1u}, y los modos activos al Raman los de elemento de simetría A_g y H_g.

Al observar estas tablas de datos, aparecen aspectos remarcables. Debido a la naturaleza de los métodos empleados, se observa que los valores de la aproximación de densidad local (LDA) tienden a mostrar una energía mayor (menor en valor absoluto) que el resto de métodos. Es claramente visible si lo comparamos con la otra aproximación del DFT, la del funcional híbrido de Becke y Lee-Yang-Parr, que sobreestima la energía. Por otro lado, el método del coupled cluster da siempre un valor de energía más exacto que el Møller-Plesset y ambos son más precisos que el HF.

Por último, se muestran los valores de la transición HOMO-LUMO del C_{20} en la tabla 13 comparándolos con el del artículo¹⁷ y se observa que el valor del DFT sin restricción de spin se dispara hacia el infrarrojo. El valor de [17] está calculado con el método B3LYP y el valor calculado más cercano a él es precisamente el de esa aproximación. Como ya se dijo, no se ha podido realizar la optimización de los valores del DFT con restricción de spin, con lo que la optimización sólo da dos valores.

Transición electrónica	DFT-LDA	DFT-B3LYP	DFT-LDA (Sin rest. spin)	HF	Ref. ¹⁷
HOMO→LUMO	472,28	532,65	5430,76 (1777,55)	228,36 (175,33)	635,82

Tabla 13: Longitudes de onda (en nm) de la transición HOMO-LUMO del C_{20} .

Además de calcular la longitud de onda del gap HOMO-LUMO y la energía total de las moléculas, se han calculado los modos normales de vibración. En este caso, los modos normales de mayor frecuencia (3300 cm^{-1}) del coroneno y el coranuleno no aparecen porque esos modos son causados por la interacción entre el carbono y el hidrógeno, y el fullereno no tiene átomos de hidrógeno. Debido a la dificultad de ver qué modos son degenerados, no se ha hecho la asignación de los elementos de simetría de los modos normales. Su representación irreducible de vibración es:

$$\Gamma^{\text{vib}} = A_g \oplus T_{2g} \oplus 2G_g \oplus 3H_g \oplus T_{1u} \oplus 2T_{2u} \oplus 2G_u \oplus 2H_u$$

155.03	712.8	973.91	1316.6	1604.95
232.12	729.16	976.64	1321.38	1611.6
299.36	738.23	1060.68	1341.23	
505.06	743.25	1062.44	1356.25	
534.81	795.45	1142.61	1365.83	
544.32	807.35	1159.99	1392.6	
561.04	814.96	1166.26	1399.22	
570.71	828.26	1184.51	1408.94	
592.63	845.91	1195.91	1450.33	
600.41	848.17	1249.05	1463.02	
655.77	849.76	1280.72	1473.16	
680.47	883.08	1299.75	1509.73	
682.85	965.65	1306.22	1572.09	

Tabla 14: Frecuencia (número de onda) de los modos normales del C_{20} .

Es posible comparar la distancia del HOMO al LUMO en las tres moléculas para ver cómo cambia dependiendo de la curvatura de la molécula, como se muestra en la figura 10.



Figura 10: Niveles de energía de valencia de las tres moléculas. En azul, niveles ocupados. En rojo, niveles no ocupados.

<i>Molécula</i>	Energía del gap (eV)
<i>Coroneno (C₂₄H₁₂)</i>	2,813
<i>Coranuleno (C₂₀H₁₀)</i>	2,971
<i>Fullereno C₂₀</i>	7,071

Tabla 15: Valores del gap de energía del C₂₄H₁₂, del C₂₀H₁₀ y del C₂₀ con el método B3LYP

Tanto en la figura 10 como en la tabla 15 se observa una tendencia del gap a aumentar a medida que la curvatura es mayor, sobre todo en el caso del fullereno.

5. Conclusiones

En este trabajo se han estudiado tres moléculas orgánicas con interés astrofísico y las conclusiones obtenidas han sido:

- La curvatura de moléculas como los hidrocarburos policíclicos aromáticos parece influir en el gap entre los estados ocupados y los estados sin ocupar, haciéndose mayor cuanto mayor es la curvatura.
- Se ha estudiado la estructura electrónica de cada una de las moléculas, calculando la energía de su estado fundamental, así como la estructura de sus niveles de energía. Los resultados se muestran en razonable acuerdo con los datos de la bibliografía.
- Se ha estudiado la estructura vibracional de las moléculas por medio del cálculo de sus modos normales de vibración. Los modos normales obtenidos en las moléculas tienen frecuencias en el mismo rango que los datos astrofísicos de picos encontrados en el infrarrojo. El estudio se ha realizado de forma exhaustiva en el coroneno, no así en el coranuleno y en el fullereno C₂₀ por dificultades computacionales.
- No se ha podido establecer si la curvatura ejerce alguna influencia en los modos normales de vibración ya que éstos solamente se han identificado totalmente en el coroneno.

6. Agradecimientos

Al proyecto de investigación FIS2016-79596-P, financiado por la Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación del Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España, con cuyos fondos se adquirió el paquete de programas MOLPRO.

7. Referencias

La bibliografía utilizada para la realización de este trabajo ha sido:

- [1] H. Á. Galué, G. Díaz Leines "Origin of spectral band patterns in the cosmic unidentified infrared emission" *Physical Review Letters* 119, 171102 (2017).
- [2] A. G. G. M. Tielens "The molecular universe" *Reviews of Modern Physics* 85, 1021-1081 (2013).
- [3] P. W. Atkins, R. S. Friedmann "Molecular Quantum Mechanics" Oxford University Press págs. 276-280, 298-304, 342-348 (1997).
- [4] C. J. Cramer "Essentials of computational physics" Chichester: John Wiley & Sons págs. 207-211 (2002).
- [5] W. Kohn, L. J. Sham "Self-consistent equations including exchange and correlation effects" *Physical Review* 140 (4A): A1133–A1138 (1965).
- [6] S. Kunishige et al. "Electronic and vibrational structure in the S_0 and S_1 states of coronene" *The Journal of Chemical Physics* 146, 044309 (2017).
- [7] T. Sato, A. Yamamoto, T. Yamabe "Electronic and vibrational structures of corannulene anions" *The Journal of Physical Chemistry A* 104, 1, 130-137 (2000).
- [8] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schültz, *WIREsComput Mol Sci* 2, 242-253 (2012), "Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package"
- [9] MOLPRO, version 2015.1, a package of *ab initio* programs, H.-J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schültz and others.
- [10] R. Polly, H.-J. Werner, F. R. Manby, P. J. Knowles "Fast Hartree-Fock theory using local density fitting approximations" *Molecular Physics* 102(21), 2311-2321 (2004).
- [11] A. Rimola, V. Taquet, P. Ugliengo, N. Balucani, C. Ceccarelli "Combined quantum chemical and modeling study of CO hydrogenation on water ice" *Astronomy & Astrophysics* 572, A70 (2014).
- [12] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, J. Brunvoll, J. C. Whitmer, P. Klaeboe "Condensed aromatics. Part XX. Coronene" *Z. Naturforsch.* 37a, 1359-1368 (1982).
- [13] G. Katzers http://gernot-katzers-spice-pages.com/character_tables/
- [14] A. D. Becke "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior" *Physical Review A* 38, 3098 (1988).

[15] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density" *Physical Review B Condensed Matter* 37(2) 587-589 (1988).

[16] P. A. Denis "Theoretical investigation of nitrogen disubstituted corannulenes" *Journal of Molecular Structure* 865, 8-13 (2008).

[17] M. Koochi, M. Z. Kassae, M. Ghavami, B. N. Haerizade, A. A. Ahmadi " $C_{20-n} Ge_n$ heterofullere ($n=5-10$) on focus: a density functional perspective" *Chemical Monthly* 146(9) (2015).

[18] F. Lin, E. S. Sørensen, C. Kallin, A. J. Berlinsky " C_{20} , the smallest fullerene", capítulo 29 en "*Handbook of Nanophysics*" (2010).

Apéndice A

$D_{6h}h=24$	E	$2 C_6$	$2 C_3$	C_2	$3 C_2'$	$3 C_2''$	I	$2 S_6$	$2 S_3$	σ_h	$3 \sigma_v$	$3 \sigma_d$	Lineal	Cuad.
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	-1	1	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	1	-1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

Tabla 18: Tabla de caracteres del grupo puntual D_{6h} .¹³

$C_{5v}h=10$	E	$2 C_5$	$2 C_5^2$	$5 \sigma_v$	Lineal	Cuad.
A_1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	0.6180	-1.6180	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1.6180	0.6180	0		(x^2-y^2, xy)

Tabla 19: Tabla de caracteres del grupo puntual C_{5v} .¹³

$I_hh=120$	E	$12 C_5$	$12 C_5^2$	$20 C_3$	$15 C_2$	I	$12 S_{10}$	$12 S_{10}^3$	$20 S_6$	15σ	Lineal	Cuad.
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
T_{1g}	3	1.61803	-0.61803	0	-1	3	-0.61803	1.61803	0	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	-0.61803	1.61803	0	-1	3	1.61803	-0.61803	0	-1		
G_g	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0		
H_g	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1		$[2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2, xy, xz, yz]$
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
T_{1u}	3	1.61803	-0.61803	0	-1	-3	0.61803	-1.61803	0	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	-0.61803	1.61803	0	-1	-3	-1.61803	0.61803	0	1		
G_u	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0		
H_u	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1		

Tabla 20: Tabla de caracteres del grupo puntual I_h .¹³

Apéndice B

Ficheros de entrada utilizados:

a) Geometría (coroneno como ejemplo):

```
geometry={
  36
  CORONENE
  C 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000
  C ...
}
```

b) Base (base doble zeta como ejemplo):

```
basis=vdz
```

c) Métodos:

Comando	Método	Métodos previos	Resultados
<i>hf</i>	Hartree-Fock	Ninguno	Energía total Energía y simetrías de los niveles monoelec.
<i>ccsd</i>	Coupled-cluster	Hartree-Fock	Energía total
<i>ccsd(t)</i>	Coupled-cluster con trat. perturbativo de triples	Hartree-Fock	Energía total
<i>rks</i>	DFT (LDA con restricción de spin)	Hartree-Fock	Energía total Energía y simetrías de los niveles monoelec.
<i>uks</i>	DFT (LDA sin restricción de spin)	Hartree-Fock	Energía total Energía y simetrías de los niveles monoelec.
<i>ks,b,lyp</i>	DFT (B3LYP)	Hartree-Fock	Energía total Energía y simetrías de los niveles monoelec.
<i>optg</i>	Optimización geométrica	Hartree-Fock Coupled-cluster DFT	Posiciones atómicas relajadas Mismos que el método previo
<i>frecuencias,analytical</i>	Frecuencias de los modos normales	Hartree-Fock Optimización geométrica	Frecuencia de los modos normales