

# Espectroscopia de moléculas de interés astrofísico

**M.L.Senent**

**Departamento de Química y Física Teóricas  
Instituto de Estructura de la Materia, C.S.I.C.  
(Marzo de 2013)**

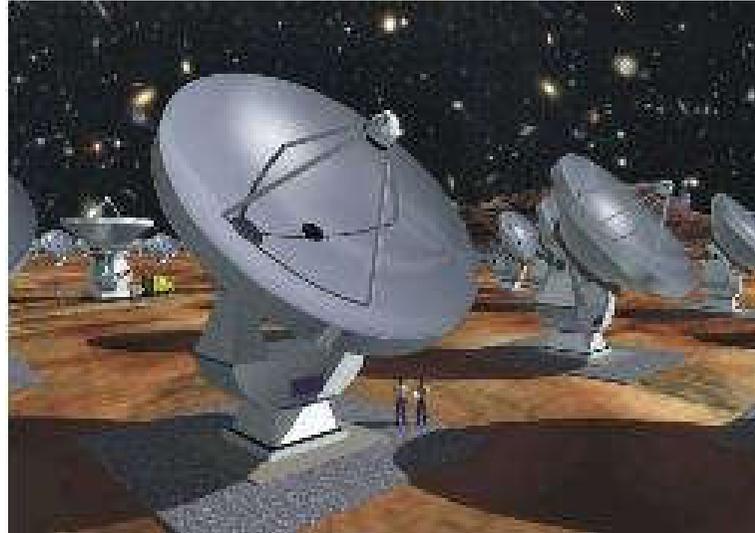
# Introducción

- 1) Presencia de moléculas en fase gas en fuentes astrofísicas  
(en los medios ISM y CSM se han detectado más de 150 especies moleculares: neutras, cationes y algunos aniones)  
**(<http://www.astrochymist.org>)**
- 2) Las moléculas son importantes para los astrofísicos ya que son sondas de las propiedades físicas de las fuentes
- 3) La detección es un trabajo de los astrofísicos que requiere **observatorios de gran sensibilidad** y a la vez, **bases de datos moleculares** donde se recogen muchas propiedades moleculares de muchas especies.
- 4) Es necesario **un trabajo de laboratorio previo** que tenemos que realizar los químico-físicos.

# Nuevos instrumentos de Observación

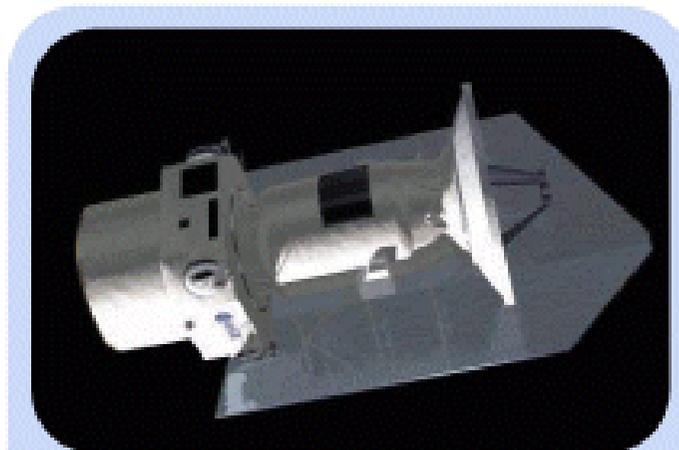
**ALMA**  
Radioastronomía  
MW

Apertura  
13/3/2013



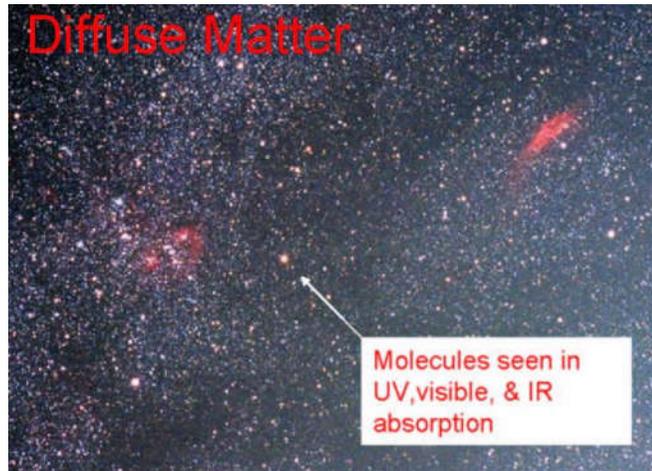
**HERSCHEL**  
FIR

Lanzamiento  
Mayo 2009

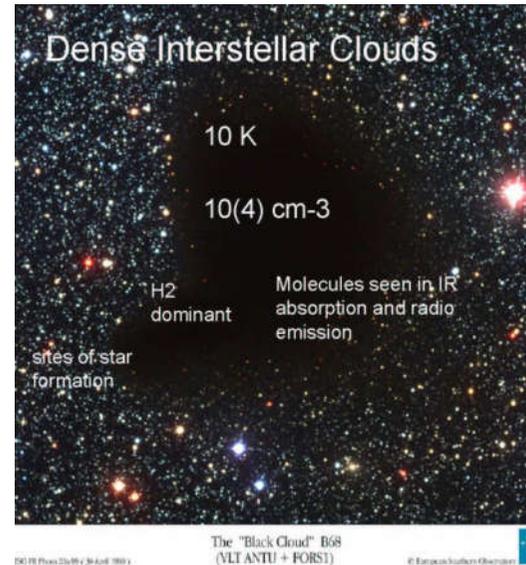


Herschel Space Observatory

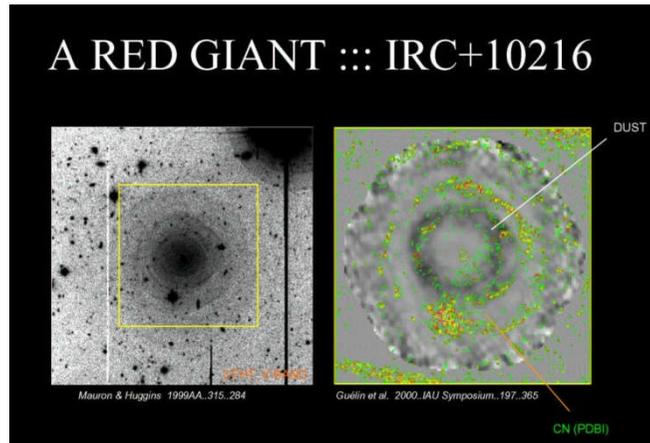
# ¿Dónde están las moléculas?



ISM



CSM



**Estrellas evolucionadas:**  
factorías espaciales de moléculas orgánicas complejas

## Atmósferas planetarias

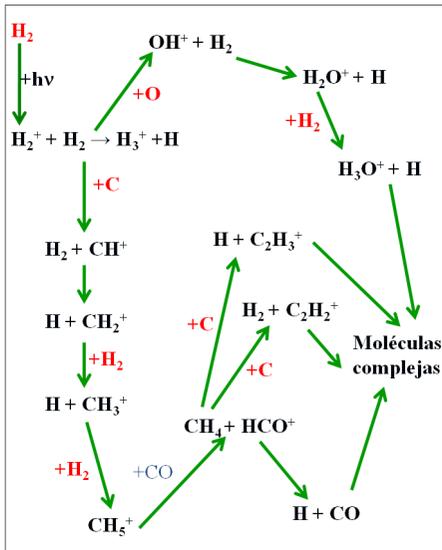


# De que moléculas estamos hablando?

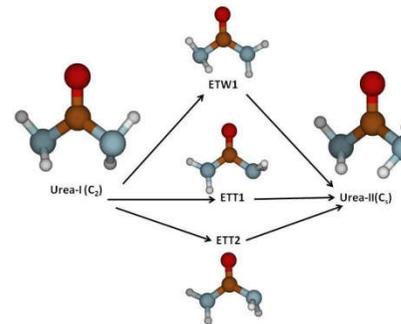
Se han detectado en el ISM más de **150** especies

Muy abundantes: **H<sub>2</sub>, CO**

En general contienen **C,O,H,N (hay otros elementos)**



Cadenas carbonadas



Moléculas prebióticas

# Problemas a resolver

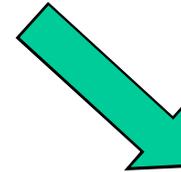
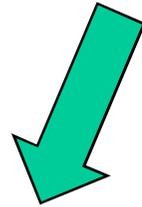
- Correlacionar estructuras moleculares y espectros (Espectroscopia)
- ¿Cómo se han formado las moléculas en las condiciones del ISM? (Reactividad)
- ¿Qué evolución química se puede esperar? (Reactividad)
- ¿Qué especies moleculares se puede esperar detectar en los próximos años?

El rol fundamental de los métodos *ab initio* en Astroquímica, M.L.Senent,  
[An.Quim., 2009, 105\(4\), 257-264](#)

## Ventajas de la Química Teórica como herramienta auxiliar de la Astrofísica Molecular:

- Ni explota, ni contamina.....
- Es una técnica muy barata ... y cada vez más.
- Permite estudiar especies moleculares y procesos no reproducibles a nivel laboratorio.
- Sus aplicaciones están evolucionando rápidamente con el desarrollo de la computación

# Nuestro laboratorio



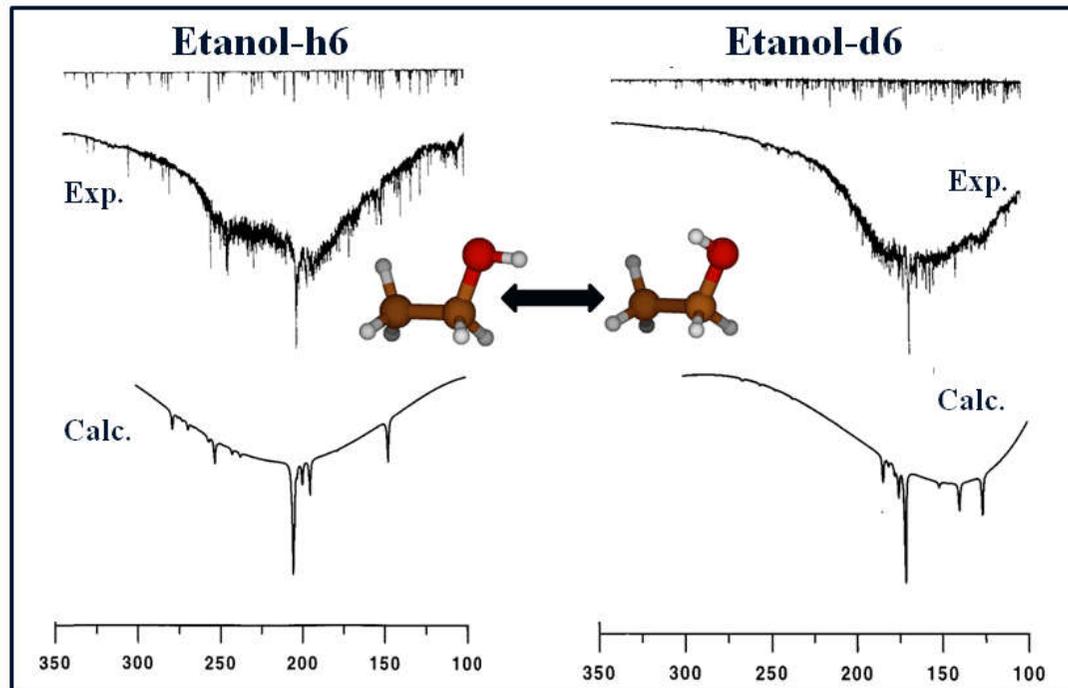
## Programas:

Paquetes comerciales:  
Gaussian, Molcas, Molpro..

Software de fabricación  
casera

# Algunas ideas sobre la Químico-Física Teórica

**Molécula** = conjunto de núcleos y electrones que interaccionan.



$$H \Psi = E \Psi$$

## EL OPERADOR HAMILTONIANO MOLECULAR: APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

$$\hat{H} = T_N + T_e + V_{NN'} + V_{Ne} + V_{ee'}$$

Para cada posición de los núcleos se define un **Hamiltoniano electrónico**

$$\hat{H}_e = T_e + V_{NN'} + V_{Ne} + V_{ee'}$$

Calculando la Energía Total Electrónica para distintas posiciones nucleares, se puede obtener una función de  $3N-6$  coordenadas internas que se llama **Superficie de Energía Potencial**. Las soluciones del **Hamiltoniano**:

$$\hat{H}_N = T_N + PES_N$$

son los estados roto-vibracionales permitidos

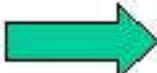
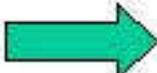
## Métodos aproximados para resolver $H_e =$ métodos ab initio

$$\hat{H}_e = T_e + V_{NN'} + V_{Ne} + V_{ee'}$$

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$$

- 1- La función de onda electrónica = producto antisimetrizado de OM (determinantes de Slater)
- 2- Cada OM es una combinación lineal de OA
- 3- Cada OA es una combinación lineal de Gaussianas

### Métodos aproximados de resolución:

HF  Correlación estática  Correlación dinámica

## Criterios de Clasificación de los métodos ab initio

### Correlación estática:

Mono-referenciales:

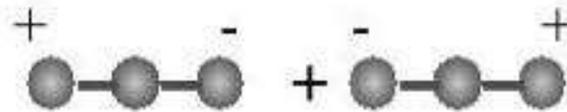
1 Determinante de Slater



$$\text{HF } (\Psi_e = \Psi_{\text{HF}})$$

Multi-referenciales:

Varios determinantes de Slater de referencia



$$\text{CAS } (\Psi_e = \Psi_1 + \Psi_2)$$

### Correlación dinámica

Mono-referenciales

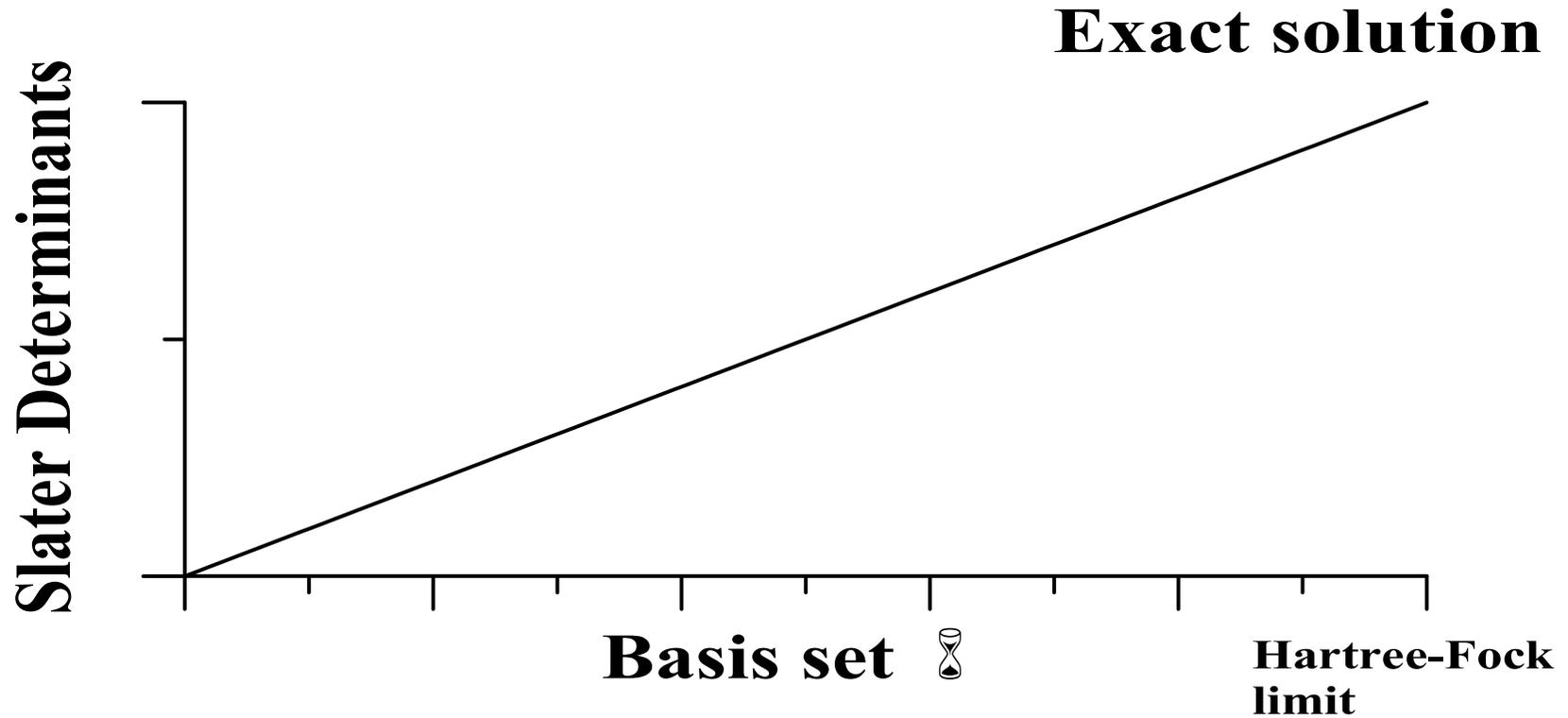
MPx, CCSD(T)..

Multi-referenciales

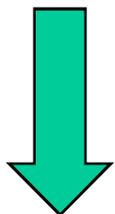
MRCI, CASPT2..

Calidad de los resultados:

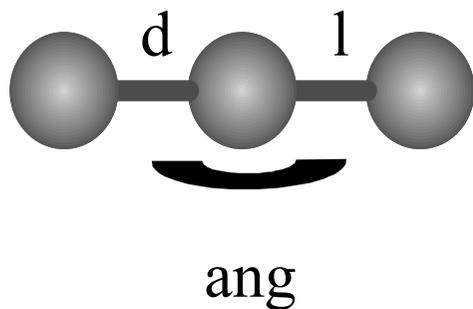
## Full CI



# PES (3N-6)

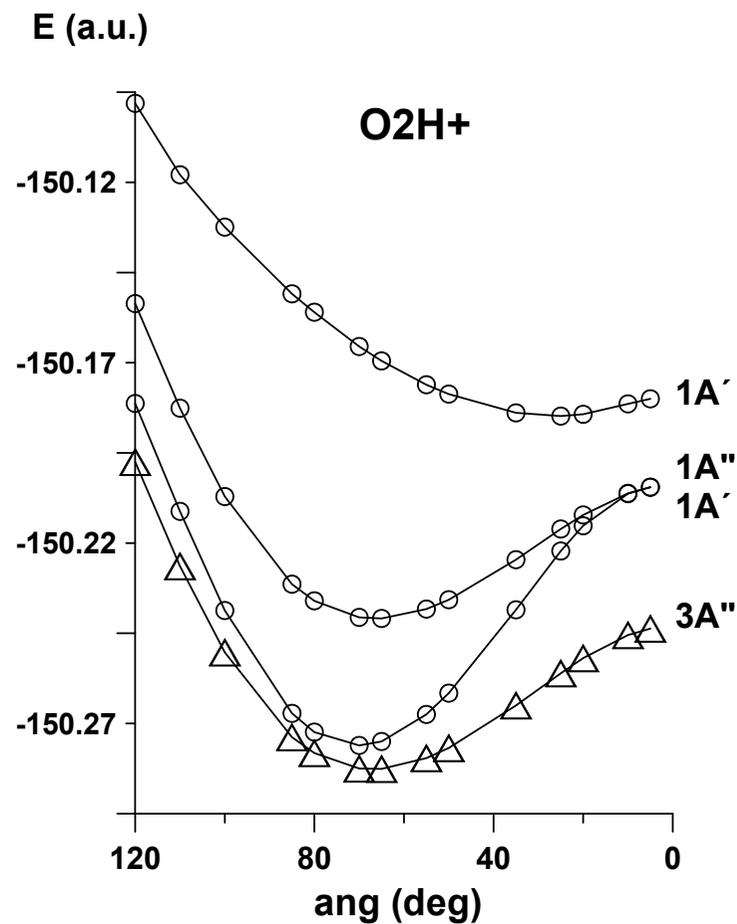


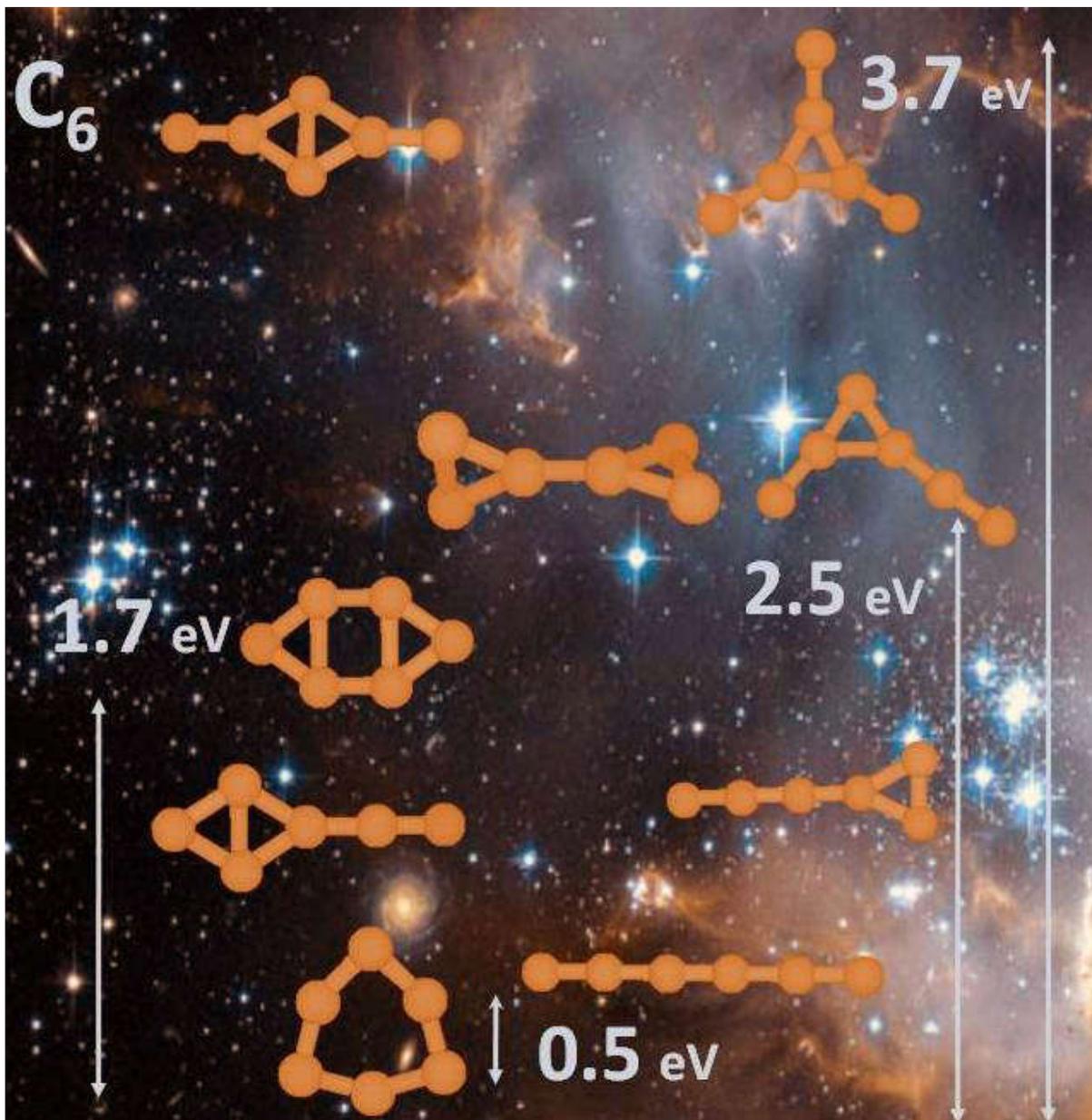
1 Información:  
Estructura Molecular

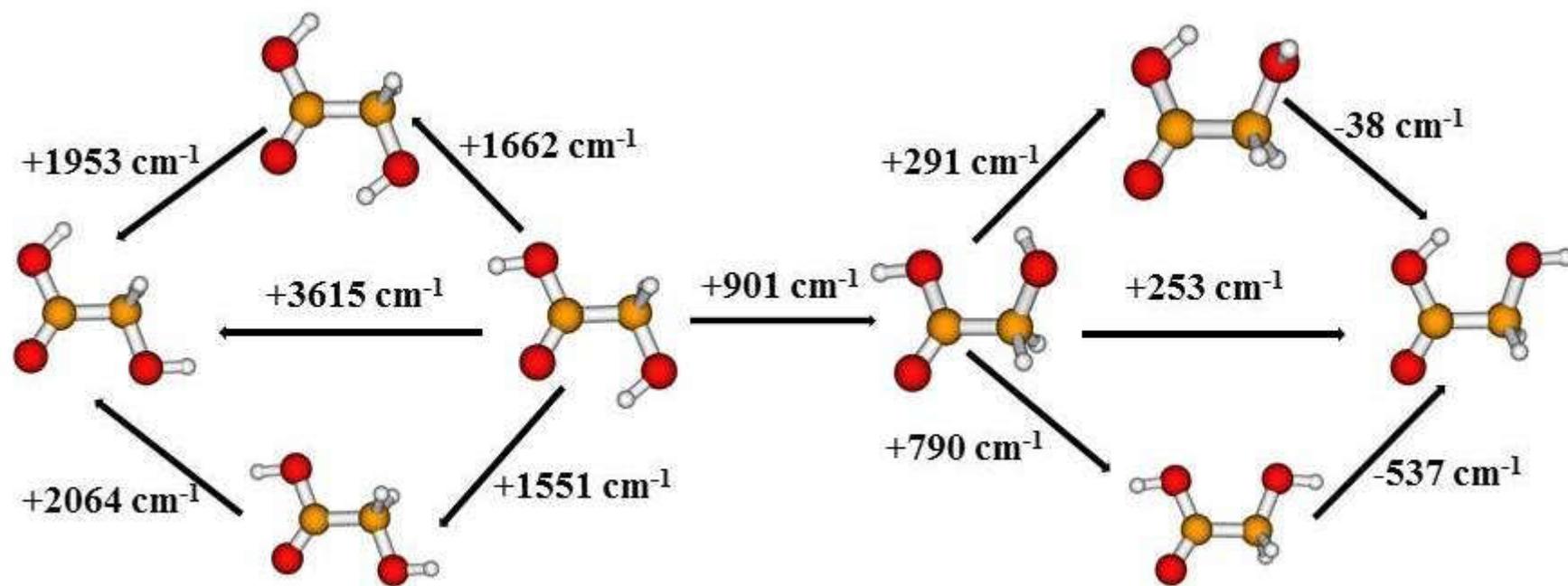


$$\text{PES} = f(d, l, \text{ang})$$

En el mínimo:  $f'(d_0, l_0, \text{ang}_0) = 0$  y  $f'' > 0$

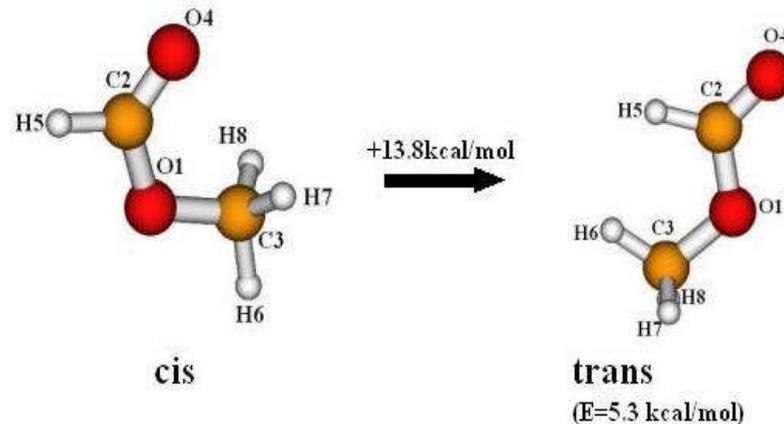
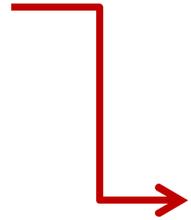






# Are the two conformers relevant?

Methyl formate



## Discovery of Interstellar Methyl Formate

R. D. Brown, J. G. Crofts, P. D. Godfrey, F. F. Gardner, B. J. Robinson, and J. B. Whiteoak, **ApJ** 197:L29-L31 (1975)

Laboratory and Tentative Interstellar Detection of Trans-Methyl Formate Using the Publicly Available Green Bank Telescope Primos Survey J. L. Neill, M. T. Muckle, D. P. Zaleski, A. L. Steber, B. H. Pate, V. Lattanzi, S. Spezzano, M. C. McCarthy, and A. J. Remijan , **ApJ** 755, 143 (2012)



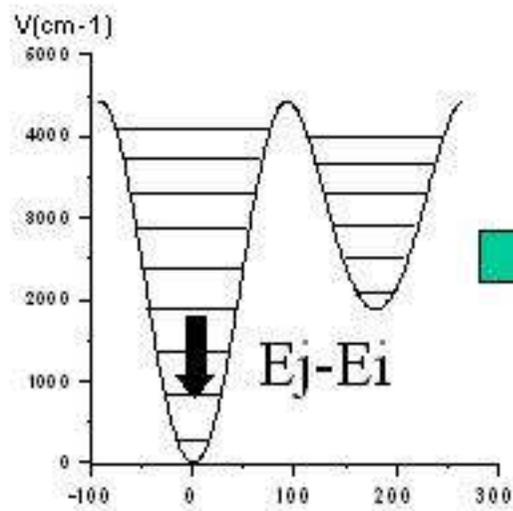
Ab initio study of the rotational-torsional spectrum of methyl formate  
M.L.Senent, M.Villa, F.J.Meléndez, and R. Domínguez-Gómez, **ApJ**, 627, 567(2005)

## 2 Información: Espectros moleculares

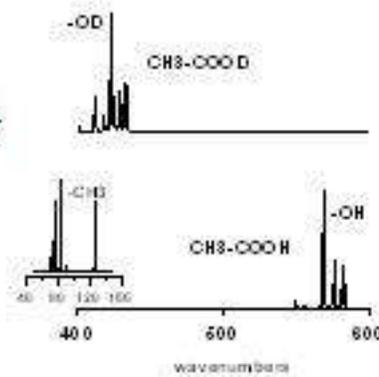
La PES  $U(q)$  dependiente de las  $3N$  coordenadas nucleares es la **Superficie de Energía Potencial**. Las soluciones del **Hamiltoniano** para los movimientos de los núcleos:

$$\hat{H}_N = T_N + PES_N$$

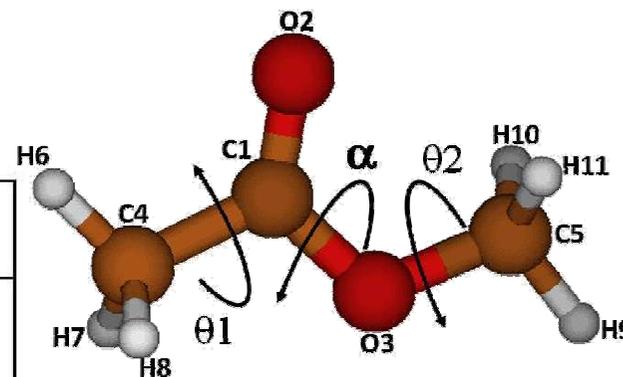
son los estados roto-vibracionales permitidos



### Espectros moleculares



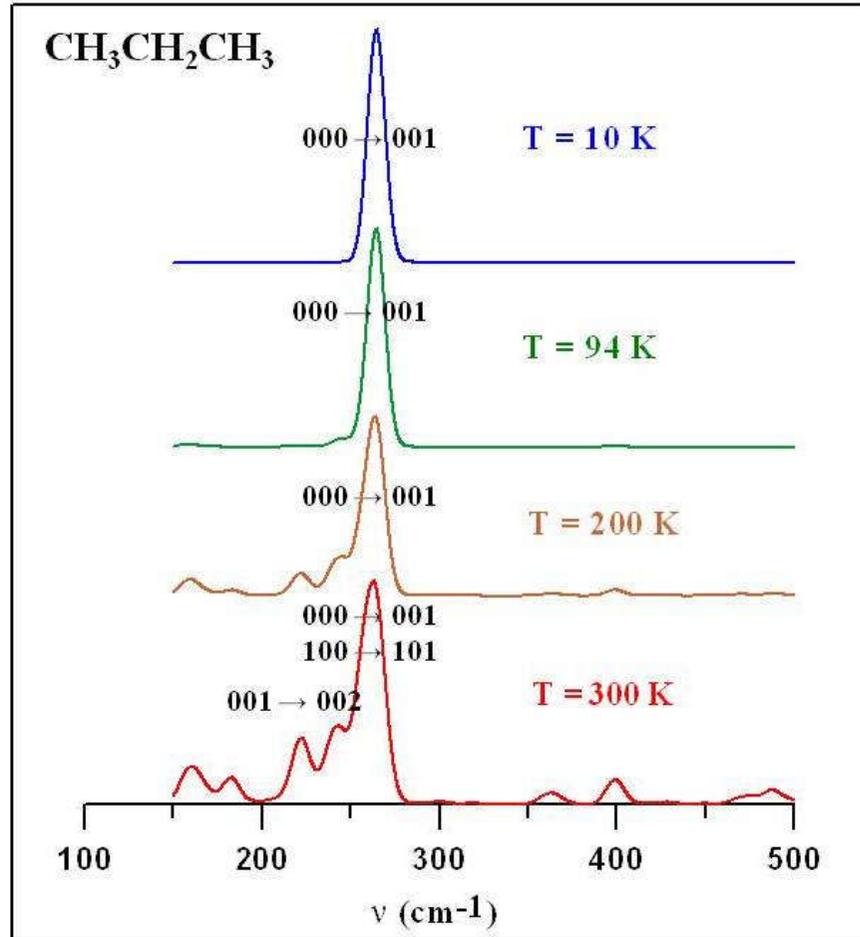
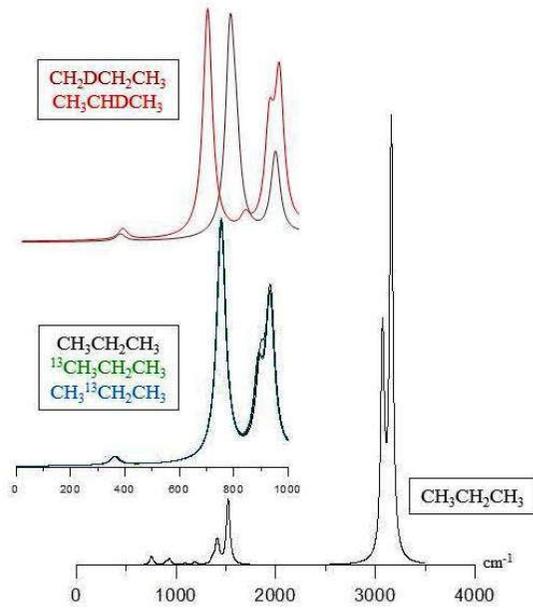
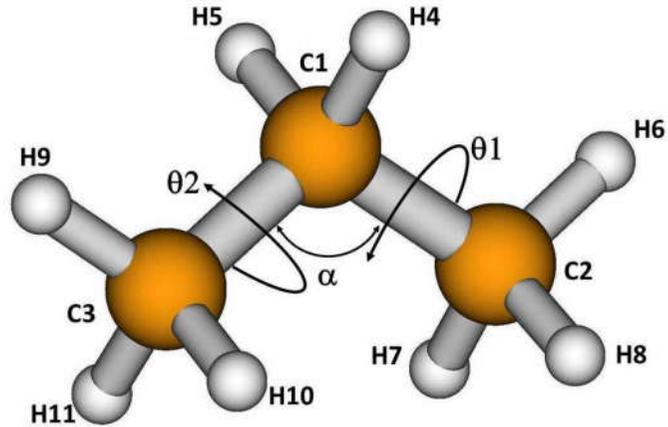
# Methyl acetate



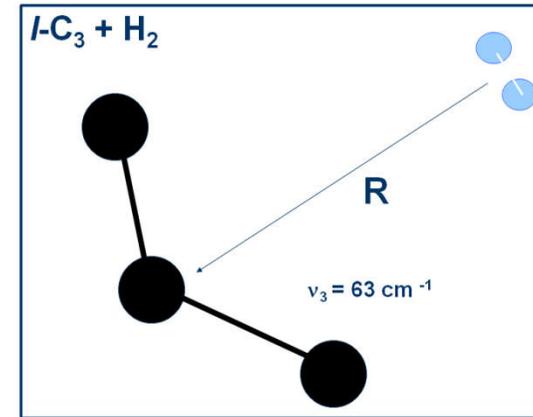
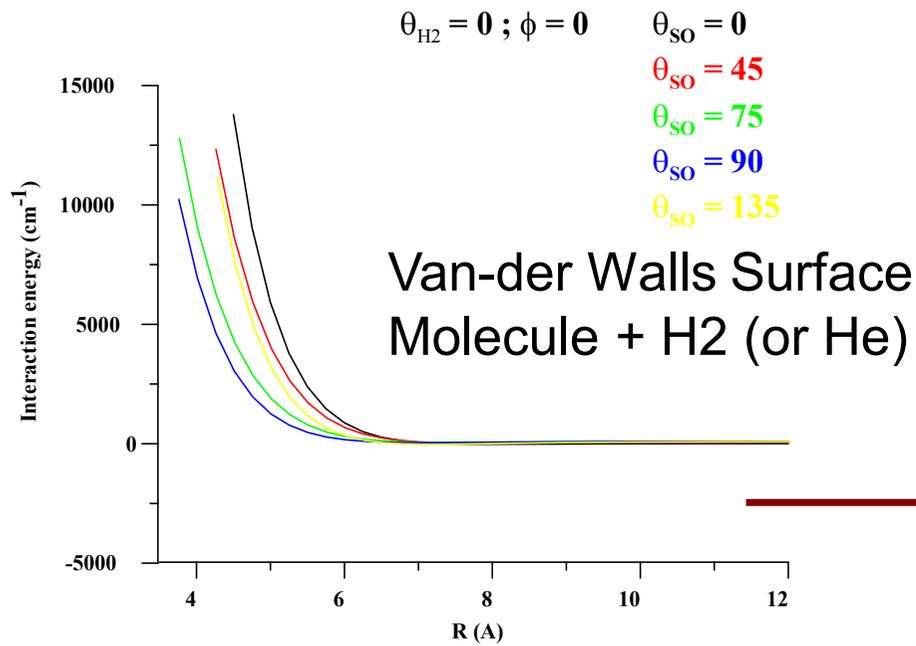
TORSIONAL ENERGY LEVELS (in $\text{cm}^{-1}$ )						
<i>model</i>		3D	2D	1D	1D	2D [Tudorie, Kleiner et al]
<i>Independent variables</i>		$\alpha, \theta_1, \theta_2$	$\theta_1, \theta_2$	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_1, \theta_2$
$v_1 v_2 v_3$	symmetry					
000	$A_1$	0.0 <sup>a</sup>	0.0 <sup>b</sup>	0.0 <sup>c</sup>	0.0 <sup>d</sup>	0.0 <sup>e</sup>
010	$A_2$	<b>63.7</b>	<b>65.2</b>	<b>65.1</b>	----	<b>66.6</b>
020	$A_1$	87.4	83.8	83.7	----	91.3
001	$A_2$	<b>136.1</b>	<b>141.0</b>	----	<b>140.7</b>	<b>134.5</b>
100	$A_2$	175.8	-----	----	----	----
011	$A_1$	196.9	206.0	----	----	196.4
030	$A_2$	216.9	222.6	223.0	----	215.9
040	$A_1$	221.5	224.0	223.2	----	228.1
021	$A_2$	229.4	225.9	----	----	233.3

a)ZPVE=191.4  $\text{cm}^{-1}$ ; b)ZPVE=107.0  $\text{cm}^{-1}$ ; c)ZPVE= 30.8  $\text{cm}^{-1}$ ; d)ZPVE=76.0  $\text{cm}^{-1}$ ;

# Propane (Titan)



# Colisiones inelásticas no reactivas



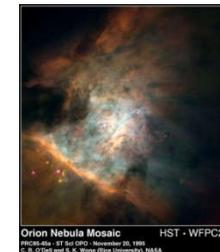
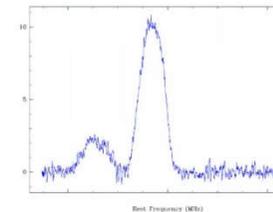
**Ajuste**

**PROGRAMAS**

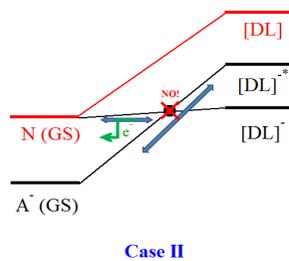
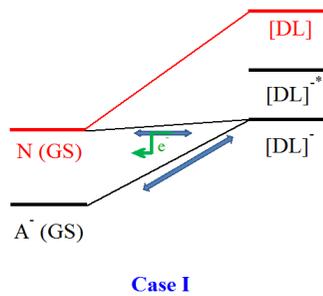
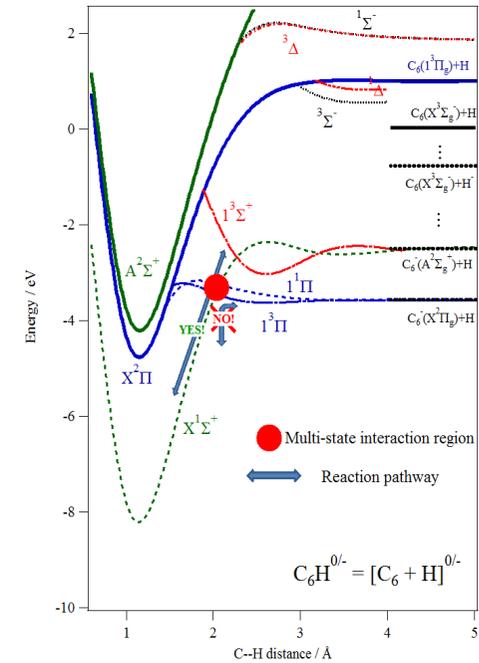
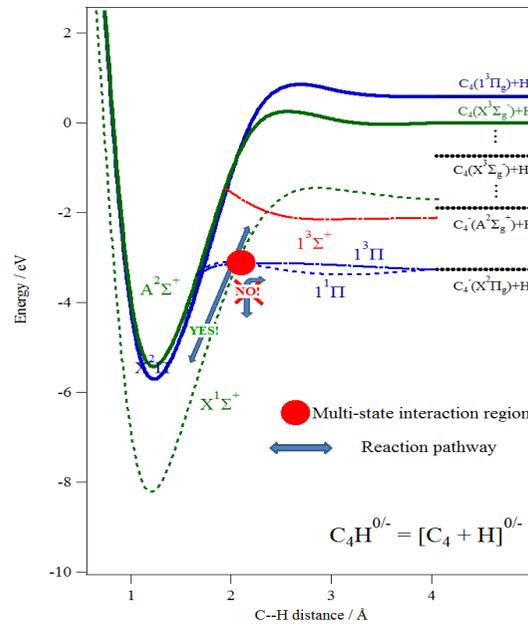
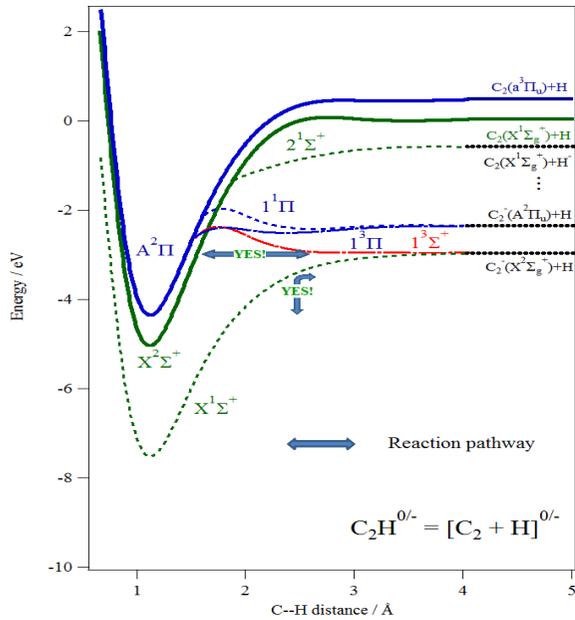
MOLSCAT  
HIBRIDON  
MOLCOL

$\sigma$

$K_{j \rightarrow i}$      $K_{i \rightarrow j}$

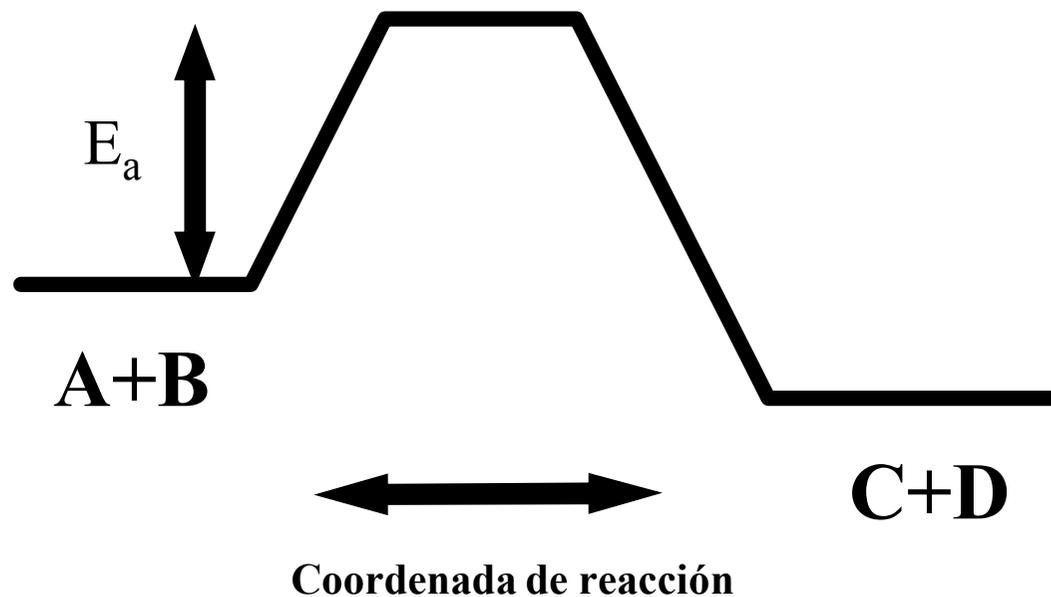


# Reactivity of anions in Interstellar media: detectability and applications, M. L. Senent<sup>1</sup> and M. Hochlaf, **ApJ (2013)**



Schematic illustration of the general rule. **Case I:** Anion **cannot be detected** and **Case II:** Anion **can be detected**.

## Reactividad: energía de activación de un proceso químico



Reacciones con  $E_a$  mínima

- 1) radical-radical
- 2) Ión-molécula
- 3) Catalizadas por sólidos

