



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BARI
Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Fisica

Idrocarburi aromatici nel mezzo
interstellare:
osservazioni ed energie di legame.

TESI DI LAUREA TRIENNALE

RELATORE

Prof.ssa C.M. Coppola

LAUREANDA

Loreta Minutilli

ANNO ACCADEMICO 2016-17

Indice

Introduzione	3
1 Formazione di PAHs nel mezzo interstellare	7
2 Metodi di calcolo	12
2.1 Principio variazionale	12
2.2 Teoremi di Hohenberg e Kohn	14
2.3 Problema della contaminazione di spin	18
2.4 Scelta del set di base	19
3 Ottimizzazione delle geometrie molecolari	24
4 Stabilità dei PAHs	30
4.1 Deidrogenazione	30
4.2 Ionizzazione	35
5 Conclusioni	38
Ringraziamenti	39
Bibliografia	40

Introduzione

Nell'inventario molecolare del mezzo interstellare gli idrocarburi policiclici aromatici (identificati con l'acronimo PAHs, dalla relativa espressione anglosassone) sono la specie poliatomica più abbondante [1]. In particolare, modelli che descrivono la formazione della polvere cosmica suggeriscono che circa 80% del carbonio presente nel mezzo interstellare diffuso è contenuto in grani carbonacei e, in fase gassosa, nei PAHs. La presenza dei PAHs nel mezzo interstellare è stata rivelata dall'analisi delle caratteristiche ricorrenti negli spettri nel medio infrarosso di diversi oggetti cosmici [2]. Dal punto di vista chimico, i PAHs sono caratteristici di ambienti ricchi di polvere ad alte temperature e un loro possibile luogo d'origine in un contesto astrofisico è fornito da stelle ricche di carbonio e che si trovano nella fase AGB (dall'inglese Asymptotic Giant Branch), ossia nella regione del diagramma di Hertzsprung–Russell (HR) popolata da stelle di dimensioni pari a 0.6 – 10 volte quella del Sole e di luminosità migliaia di volte maggiore. Il diagramma HR è mostrato in Fig. 2.

Tuttavia, non c'è evidenza sperimentale della presenza di PAH nelle vicinanze di stelle nel ramo asintotico delle giganti; tali stelle, infatti, hanno generalmente temperatura inferiore a 4000 K e non mostrano i picchi di emissione infrarossa tramite i quali si deduce la presenza di questi composti. Questi picchi sono tuttavia presenti negli spettri degli oggetti in cui evolve la stella dopo la fase AGB, quali le nebulose protoplanetarie e planetarie. Questa caratteristica supporta indirettamente l'importanza delle stelle in fase AGB come luoghi d'origine dei PAHs nel mezzo interstellare. La pulsazione di queste stelle produce grandi onde d'urto che viaggiano attraverso la fotosfera, riscaldando e dissociando in questo modo le molecole presenti. In questo contesto ha luogo la formazione di grandi molecole di PAHs come composti intermedi nel processo di condensazione della polvere.

Un'altra strada possibile per spiegare la formazione dei PAHs in ambienti interstellari è lo studio degli urti tra grani di grafite e della loro conseguente frammentazione.

TABLE I. Identified interstellar and circumstellar molecules. [Most molecules have been detected at radio and millimeter wavelengths, unless otherwise indicated (IR, VIS, or UV). Species labeled with a question mark await confirmation.]

Simple hydrides, oxides, sulfides, halogens				
H ₂ (IR, UV)	CO	NH ₃	CS	HCl
O ₂	H ₂ O ₂	PO	CO ₂ (IR)	NaCl ^a
H ₂ O	SO ₂	OCS	H ₂ S	KCl ^a
PN	SiO	SiH ₄ ^a (IR)	SiS	AlCl ^a
N ₂ O	CH ₄ (IR)	HSCN	HF	AlF ^a
HONC	HNCO	AlOH		
Nitriles and acetylene derivatives				
C ₂ (IR)	HCN	CH ₃ CN	HNC	C ₂ H ₄ ^a (IR)
C ₃ (IR,UV)	HC ₃ N	CH ₃ C ₂ N	HNCO	C ₂ H ₂ (IR)
C ₃ ^a (IR)	HC ₃ N	CH ₃ C ₂ N	HNCS	C ₆ H ₂ (IR)
C ₃ O	HC ₃ N	CH ₃ C ₂ H	HNCCC	C ₃ H ₆
C ₃ S	HC ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ NC	C ₃ H ₇ CN
C ₄ Si ^a	HC ₁₁ N	CH ₃ C ₆ H	HCCNC	
H ₂ C ₄	HC ₂ CHO	CH ₂ CHCN	CH ₂ CCHCN	
Aldehydes, alcohols, ethers, ketones, amides				
H ₂ CO	CH ₃ OH	HCOOH	HCOCN	CH ₃ CH ₂ CN
CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ OH	HCOOCH ₃	CH ₃ NH ₂	NH ₂ CH ₂ CN
CH ₃ CH ₂ CHO	CH ₂ CCHOH	CH ₃ COOH	CH ₃ CONH ₂	NH ₂ CN
NH ₂ CHO	(CH ₂ OH) ₂	(CH ₃) ₂ O	H ₂ CCO	CH ₂ CHCN
CH ₂ OHCHO	(CH ₃) ₂ CO	H ₂ CS		
C ₂ H ₅ OCHO		CH ₃ SH		
Cyclic molecules				
C ₃ H ₂	SiC ₂	c-C ₃ H	CH ₂ OCH ₂	C ₆ H ₆ (IR) ?
c-SiC ₃	H ₂ C ₃ O	C ₂ H ₄ O		
Molecular cations				
CH ⁺	CO ⁺	HCNH ⁺	OH ⁺	HN ₂ ⁺
CH ₃ ⁺	HCO ⁺	HC ₃ NH ⁺	H ₂ O ⁺	H ₃ ⁺ (IR)
HS ⁺	HOC ⁺	H ₂ COH ⁺	H ₃ O ⁺	SO ⁺
HCS ⁺	HOCO ⁺	CF ⁺	HCl ⁺	H ₂ Cl ⁺
Molecular anions				
C ₄ H ⁻	C ₆ H ⁻	C ₄ H ⁻		
CN ⁻	C ₃ N ⁻	C ₃ N ⁻		
Radicals				
OH	C ₂ H	CN	C ₂ O	C ₂ S
CH	C ₃ H	C ₃ N	NO	NS
CH ₂	C ₄ H	HCCN ^a	SO	SiC ^a
NH (UV)	C ₅ H	CH ₂ CN	HCO	SiN ^a
NH ₂	C ₆ H	CH ₂ N	C ₅ N ^a	CP ^a
SH	C ₇ H	NaCN	KCN	MgCN
C ₃ H ₂	C ₈ H	MgNC	FeCN	
C ₄ H ₂	HNO	H ₂ CN	HNC ₃	HO ₂
C ₆ H ₂	AlNC	SiNC	C ₄ Si	SiCN
HCP	CCP	AlO		
Fullerenes				
C ₆₀ (IR)	C ₇₀ ^a (IR)	C ₆₀ ⁺ (VIS) ?		

^aThese species have been detected only in the circumstellar envelope of carbon-rich stars.

Figura 1: Molecole presenti nel mezzo interstellare; si noti la varietà di composti poliatomici complessi nella lista. La figura è presa da [1].

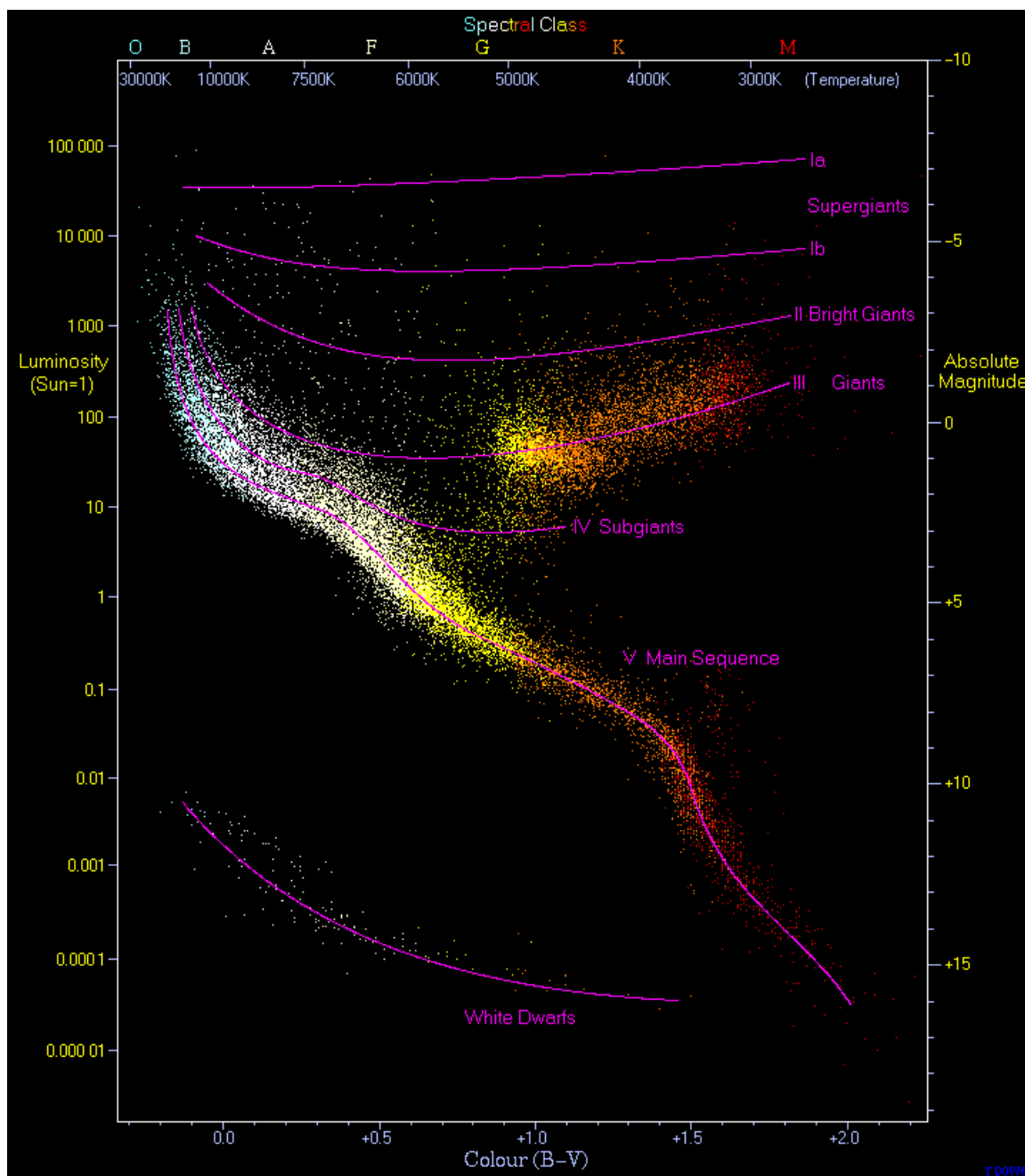


Figura 2: Diagramma di Hertzsprung-Russell

I PAHs contenuti in questi grani possono essere rilasciati in fase gassosa quando essi collidono a velocità superiori a 1 km/s nel materiale espulso dalle stelle in fase AGB o nelle onde d'urto causate dalle esplosioni di supernova. Nel caso di urti tra grani di polvere di carbonio i PAHs sono il principale prodotto della frammentazione.

In questa tesi verranno studiati i possibili canali di formazione dei PAHs nel mezzo interstellare, e verranno riportati i calcoli delle energie di legame effettuati durante il lavoro di tesi. Tali energie danno una importante misura dei campi di radiazione e delle temperature (e, quindi, delle energie cinetiche) tipiche degli ambienti in cui ci si aspetta che queste importanti molecole siano presenti. La loro importanza, fra l'altro, risiede nella loro partecipazione chimica alla cinetica di formazione di molecole organiche prebiotiche.

Capitolo 1

Formazione di PAHs nel mezzo interstellare

L'analisi degli idrocarburi policiclici aromatici (PAHs) mostrata nella presente trattazione segue i lavori di review [2] e [1]. Il processo di formazione inizia con la chiusura del primo anello aromatico e le dimensioni della molecola aumentano attraverso reazioni successive con l'acetilene C_2H_2 . L'analisi del processo mostra che esiste un intervallo di temperatura favorevole per la rapida crescita dei PAHs tra 900 K e 1100 K. Per temperature superiori a 1100 K, infatti, le due reazioni fondamentali del processo, ossia l'estrazione di idrogeno e l'addizione di carbonio, sono reversibili. A 1100 K l'addizione di C diventa irreversibile ma l'estrazione di H è ancora in equilibrio rapido e la crescita chimica è veloce. Per temperature inferiori a 900 K anche l'estrazione di idrogeno diventa irreversibile e la crescita si ferma. L'efficienza del processo di formazione dei PAHs negli scarti stellari in termini di frazione di acetilene trasformato in PAHs è dunque determinata dalla densità e dalla frazione di tempo speso dai reagenti in questo intervallo di temperatura. Il rendimento deve essere calcolato includendo un modello realistico del processo di emissione degli scarti stellari e risulta $\sim 10^{-1}$.

La chimica dei PAHs nel mezzo interstellare è determinata dall'interazione con fotoni UV e con gli elementi e gli ioni più abbondanti come H, C, C^+ , N e O. Inoltre, nelle nubi dense, gli idrocarburi policiclici aromatici possono essere aggregati nei ghiacci ed essere successivamente dissociati da fotoni con frequenze nel lontano ultravioletto (FUV, dall'inglese *far ultraviolet*) derivanti da processi che coinvolgono raggi cosmici. Le interazioni dei PAH con ioni energetici possono avvenire nelle onde d'urto, nei resti

delle supernovae e nei raggi cosmici. Ognuno di questi ambienti è caratterizzato da diverse energie che spaziano da 50 eV/uma negli urti interstellari, ~ 1 keV nei resti delle supernovae fino a 100 MeV/nucleone nei raggi cosmici. Lo studio dell'affinità elettronica di PAHs di diverse dimensioni ha permesso di stabilire che la formazione di anioni è possibile per alcuni PAHs tra quelli presenti in ambienti astrofisici mentre è difficile per altri. La possibilità di formare cationi del tipo PAH^+ tramite reazioni che coinvolgono PAHs neutri e altri cationi come C^+ e He^+ è stata analizzata in particolare per l'antracene e ne è risultato che la reazione con C^+ può portare all'inserzione del carbonio, mentre nel caso di He^+ si potrebbe pervenire alla doppia ionizzazione del PAH.

La chimica dei PAHs nei ghiacci interstellari è invece caratterizzata dalla sostituzione degli idrogeni aromatici con gruppi funzionali quali OH, CH_3 , COOH, CO e CN tramite l'interazione dei PAHs con gli ioni dei ghiacci o con fotoni UV. Queste reazioni non coinvolgono lo scheletro in carbonio.

La presenza delle caratteristiche linee di emissione dei PAHs nello spettro nel medio infrarosso in regioni di formazione stellare (di cui è illustrato un esempio in Fig. 1.1) rende questi composti utili strumenti per lo studio della formazione stellare nell'Universo. I PAHs si comportano, infatti, come "tracciatori" per la presenza di fotoni del lontano UV. Proprio studiando la presenza di PAHs in galassie distanti è stato recentemente scoperto da un team di astrofisici guidato da Shiavei che l'attività di formazione stellare risalente a più di dieci miliardi di anni fa doveva essere circa il 30% più intensa di quanto stimato fino ad oggi.

Il comportamento dei PAHs in presenza di radiazione può essere distinto a seconda dell'energia caratterizzante il campo di fotoni. A basse energie l'interazione dei PAHs con i fotoni è segnata dal processo di fotoionizzazione, mentre ad alte energie si aprono canali di fotodistruzione. Diversi studi portati avanti sulla fotostabilità dei PAHs hanno fornito informazioni sia sull'energia di scomparsa, definita come l'energia interna in corrispondenza della quale il tasso di dissociazione è circa 10^4 s^{-1} , sia sul canale di perdita coinvolto, che può essere la perdita di atomi di idrogeno o la frammentazione. Tramite le energie di legame è possibile ottenere informazioni sull'importanza di ciascun canale di perdita. La perdita di atomi di carbonio è, ad esempio, molto più lenta della perdita di idrogeni aromatici, mentre a sua volta la perdita di idrogeno da un gruppo metile è molto più rapida della perdita di idrogeno aromatico.

Secondo gli studi esistenti il tasso di dissociazione diminuisce rapidamente con le

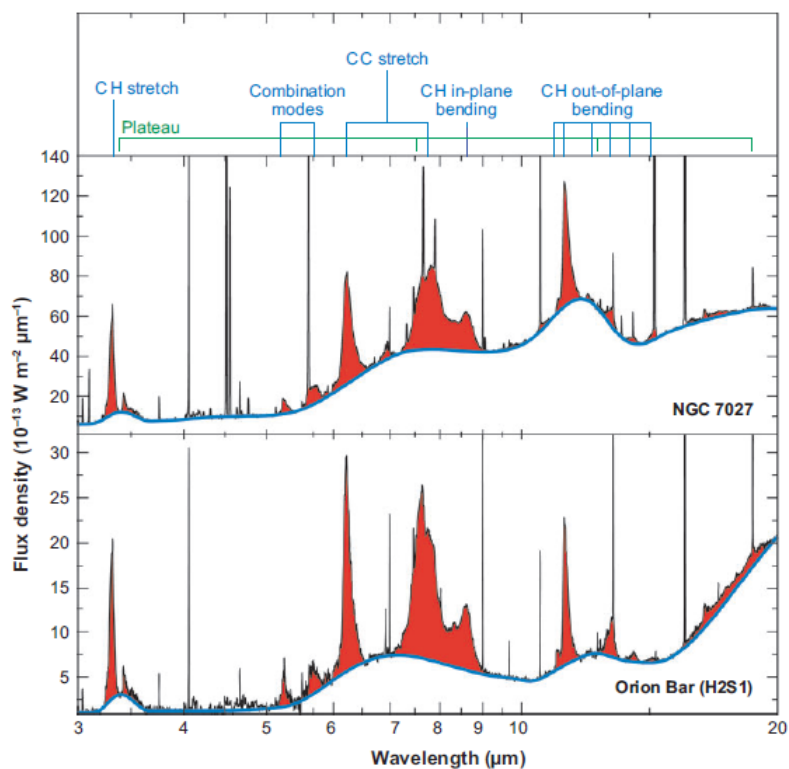


Figura 1.1: Spettri nel medio infrarosso della regione di fotodissociazione Orion Bar e della nebulosa planetaria NGC 7027. È possibile notare un set di picchi di emissione, in corrispondenza dei quali sono indicati i diversi modi vibrazionali dei PAHs. L'immagine è presa da [2].

dimensioni della molecola. Di conseguenza PAHs di piccole dimensioni tendono a perdere rapidamente tutti gli atomi di idrogeno quando il tasso di idrogenazione (ossia il processo inverso) non riesce a compensare la perdita di idrogeno aromatico. La dimensione critica per cui questo effetto risulta importante spazia da 25 a 50 atomi di carbonio. Questo intervallo di criticità varia al variare del rapporto G_0/n_H , dove G_0 è il campo di radiazione incidente e n_H è la densità totale di idrogeno, e diminuisce dunque spostandosi dalle nubi interstellari diffuse, dove $G_0/n_H \simeq 0.02$, alle regioni di fotodissociazione (PDR) dove $G_0/n_H \simeq 1$.

Molecole di PAHs molto piccole potrebbero perdere rapidamente il gruppo C_2H_2 per assorbimento di radiazione UV, ma questo processo non è dominante perché la dimensione critica ad esso associata è sensibilmente più piccola di quella associata alla perdita di idrogeno. La perdita di carbonio inizia a giocare un ruolo importante solo per alte energie interne.

La perdita di idrogeno può risultare nella completa deidrogenazione della molecola, il cui scheletro isomerizza quindi in catene o anelli di carbonio, rimuovendo la specie dalla famiglia dei PAHs. Questo processo potrebbe essere un indice dell'importanza del ruolo dei PAHs nella sintesi di composti del carbonio nel mezzo interstellare, in particolare del fullerene C_{60} .

Il processo di perdita dell'idrogeno potrebbe essere bilanciato da reazioni con altri idrogeni. L'evoluzione del sistema può dunque essere descritta da un parametro ψ che quantifica l'equilibrio fra le due tendenze,

$$\psi = \frac{k_H n_H}{k_{UV} p_{dis}(N_C, E)}$$

dove k_H è il tasso di reazione dei PAHs deidrogenati con idrogeno atomico e vale $\sim 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, k_{UV} è il tasso di assorbimento di fotoni UV e risulta $k_{UV} = 8 \times 10^{-10} N_C \cdot G_0 \cdot \text{s}^{-1}$ e p_{dis} è la probabilità di dissociazione, che risulta essere fortemente dipendente dall'energia interna e dalle dimensioni dei PAHs.

È quasi universalmente riconosciuto che le caratteristiche di emissione comuni agli spettri nel medio infrarosso di oggetti cosmici associati a polvere e gas provengono da PAHs contenenti ~ 50 C che diventano fluorescenti nell'infrarosso dopo essere stati investiti da fotoni del lontano ultravioletto.

Nell'analisi di spettri di oggetti diversi si riscontrano due principali tipi di variazioni: nell'intensità relativa delle caratteristiche di emissione IR e nella posizione dei picchi. L'analisi degli spettri ha portato ad accertare la presenza di tre componenti principali: cationi di PAH, PAH neutri e ammassi di PAH. Tale analisi assume l'esistenza

di un continuo privo di picchi che ricopre tutto il range osservato e che ha origine dai grani e dalla polvere.

Dall'analisi dello spettro infrarosso è possibile desumere importanti caratteristiche dei PAHs interstellari, come ad esempio l'abbondanza di C in essi intrappolato. Tale stima viene effettuata osservando che il flusso totale IR emesso deve essere uguale al flusso totale UV assorbito. Le sezioni d'urto per l'assorbimento UV nei PAHs sono note e risulta che la frazione di C contenuto nei PAHs è $\sim 3.5 \times 10^{-2}$.

Le caratteristiche spettrali sono inoltre utili a determinare il grado di ionizzazione dei PAH emettitori. La carica dei PAHs dipende dal rapporto tra il tasso di ionizzazione e di ricombinazione, e quindi dalle condizioni fisiche locali. L'analisi dello spettro di emissione fornisce dunque informazioni sulla fisica di tali regioni.

Infine, i PAHs risultano tra i più probabili candidati portatori delle DIBs (acronimo per it Diffuse Interstellar Bands), linee di assorbimento visibili nello spettro di molti oggetti astronomici osservabili nell'ultravioletto, nel visibile e nell'infrarosso.

Capitolo 2

Metodi di calcolo

I calcoli presentati in questo lavoro di tesi sono stati effettuati tramite il programma open-source psi4¹ e il metodo scelto tra quelli disponibili nel pacchetto è la teoria del funzionale della densità (DFT, dall'inglese *Density Functional Theory*).

Il DFT è una teoria quantistica adatta allo studio di sistemi a molti elettroni ed è quindi largamente usata in chimica computazionale grazie anche all'ottimo rapporto accuratezza/costi che consente di ottenere. Fu sviluppata da Hohenberg e Kohn nei primi anni Sessanta e la sua innovazione rispetto a metodi precedenti quali, ad esempio, il metodo di Hartree-Fock, è l'utilizzo, come grandezza fondamentale, della densità di carica elettronica $n(\vec{r})$; essa dipende solo da tre variabili, qualunque sia il numero di elementi che compongono il sistema (diversamente da quanto accade per gli altri metodi, in cui è utilizzata la funzione d'onda totale del sistema e per i quali i calcoli scalano come $3N$ se il sistema è composto da N elettroni).

La trattazione che segue è basata su quella portata avanti in [3] e sul manuale del codice psi4 [4].

2.1 Principio variazionale

La teoria DFT si basa sul metodo variazionale, che si applica ad operatori dotati di spettro discreto e consente di valutare con buona approssimazione l'autovalore dello stato fondamentale.

Il principio variazionale può in particolare essere applicato all'Hamiltoniano di un

¹<http://www.psicode.org/>

sistema e afferma che una funzione d'onda approssimata ha energia maggiore o uguale di quella esatta e l'eguaglianza vale solo se la funzione d'onda è quella esatta. Questo principio può essere provato supponendo di conoscere le soluzioni esatte dell'equazione di Schrödinger:

$$\widehat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad , \quad i = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad . \quad (2.1)$$

Sia E_0 l'energia dello stato fondamentale e siano le autofunzioni scelte in modo da essere ortogonali e normalizzate,

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad .$$

Le soluzioni esatte dell'Eq. 2.1 formano un set di base completo, ogni funzione d'onda approssimata può quindi esser scritta come combinazione lineare di soluzioni esatte,

$$\phi = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \psi_i \quad .$$

L'energia di una funzione d'onda approssimata può essere calcolata tramite l'equazione:

$$E[\psi] = \frac{\langle \phi | \widehat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad , \quad (2.2)$$

sostituendo tale espressione nello sviluppo in serie si ottiene

$$E[n] = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i a_j \langle \psi_i | \widehat{H} | \psi_j \rangle}{\sum_{j=0}^{\infty} a_i a_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle} \quad .$$

Usando l'Eq. 2.1 e l'ortonormalità delle funzioni d'onda esatte risulta

$$E[n] = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2 E_i}{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2} \quad .$$

Secondo il principio variazionale $E[n] \geq E_0$, cioè

$$E[n] - E_0 = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2 (E_i - E_0)}{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2} \geq 0$$

e poiché risulta sempre $a_i^2 \geq 0$ e, per come è definita E_0 , $E_i - E_0 \geq 0$, la dimostrazione è completata.

Per valutare una approssimazione per E_0 tramite il metodo variazionale, quindi, si sceglie opportunamente una classe di funzioni d'onda approssimate parametrizzate e si trova il set di parametri che rende minimo il funzionale. Questa procedura consente di determinare all'interno della classe di funzioni d'onda scelte la migliore approssimazione al livello fondamentale.

2.2 Teoremi di Hohenberg e Kohn

Per lo sviluppo della teoria DFT sono fondamentali i due teoremi di Hohenberg e Kohn, secondo i quali:

1. l'energia è un funzionale universale della sola densità monoelettronica, $E_0[n]$;
2. l'energia allo stato fondamentale corrisponde al minimo di $E_0[n]$ rispetto alle densità elettroniche per cui è definito.

La densità elettronica di un sistema è definita come integrale su $N - 1$ elettroni del quadrato della funzione d'onda ottenuta risolvendo l'equazione di Schrödinger. Il primo teorema si dimostra osservando che per un sistema di N_n nuclei e N_e elettroni l'operatore Hamiltoniano elettronico contiene i termini dati dall'Eq. 2.3.

$$\widehat{H}_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_n} \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^{N_n} \sum_{B=1}^{N_n} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.3)$$

Nell'approssimazione di Born-Oppenheimer l'ultimo termine è una costante e l'operatore Hamiltoniano risulta completamente determinato dal numero di elettroni e dal potenziale creato dai nuclei V_{ne} . Di conseguenza anche la funzione d'onda dello stato fondamentale (e quindi la densità elettronica) e la sua energia sono completamente determinate da queste quantità.

Si assuma, per assurdo, che due diversi potenziali esterni, ad esempio dovuti ai nuclei, \vec{V}_{ext} e \vec{V}'_{ext} , conducano alla stessa densità elettronica n . A diversi potenziali corrispondono diversi operatori Hamiltoniani H e H' e quindi diverse funzioni d'onda dello stato fondamentale, ψ e ψ' . Siano rispettivamente E_0 e E'_0 le corrispondenti energie dello stato fondamentale e sia ψ' una funzione d'onda approssimata per l'Hamiltoniano \widehat{H} . Applicando il metodo variazionale si ottiene:

$$\begin{aligned} \langle \psi' | \widehat{H} | \psi' \rangle &> E_0 \Rightarrow \\ \langle \psi' | \widehat{H} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \widehat{H} - \widehat{H}' | \psi' \rangle &> E_0 \Rightarrow \\ E'_0 + \langle \psi' | (V_{ext} - V'_{ext}) | \psi' \rangle &> E_0 \Rightarrow \\ E'_0 + \int n(\vec{r})(V_{ext} - V'_{ext}) d\vec{r} &> E_0 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Considerando invece ψ come una funzione d'onda approssimata per \widehat{H}' risulta:

$$E_0 + \int n(\vec{r})(V_{ext} - V'_{ext}) d\vec{r} > E'_0 \quad (2.5)$$

Sommando membro a membro le due disuguaglianze si ottiene:

$$E'_0 + E_0 > E'_0 + E_0 \quad (2.6)$$

Se ne deduce che l'assunzione di partenza è sbagliata, cioè nello stato fondamentale esiste una corrispondenza uno a uno tra la densità elettronica e il potenziale nucleare e di conseguenza tra l'operatore Hamiltoniano e l'energia. Nel linguaggio tipico della teoria DFT questo risultato si esprime affermando che l'energia è un funzionale unico della densità elettronica $E[n]$ e questo prova quindi il primo teorema.

Inoltre, assegnata una appropriata densità elettronica n' , che si assume ovunque definita positiva, l'energia individuata da n' è maggiore o uguale dell'energia dello stato fondamentale, $E_0[n'] \geq E_0[n]$. Questo risultato costituisce il secondo teorema.

Dal secondo teorema di Hohenberg e Kohn si deduce che, per ottenere la densità dello stato fondamentale n_0 , è necessario minimizzare il funzionale $E[n]$ rispetto a $n(\vec{r})$, deve cioè risultare minimizzata l'equazione di Kohn-Sham:

$$\delta E[n] - \mu \left[\int n(\vec{r}) d\vec{r} - n \right] = 0 \quad , \quad (2.7)$$

dove μ è il moltiplicatore indeterminato di Lagrange e coincide con il potenziale chimico del sistema

$$\mu = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad . \quad (2.8)$$

La minimizzazione è resa difficile dalla presenza di termini di interazione nei funzionali dell'energia cinetica. Questa difficoltà può essere superata tramite il metodo di Kohn-Sham, che prevede l'introduzione di un sistema ausiliario che abbia la stessa densità elettronica e stato fondamentale di quello iniziale ma a cui è stata rimossa la parte di interazione.

L'Hamiltoniano di tale sistema è dato da:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}_i) \right] \quad , \quad (2.9)$$

dove il potenziale $v_s(\vec{r}_i)$ è stato introdotto *ad hoc* perché il sistema ausiliario abbia la stessa energia dello stato fondamentale di quello iniziale.

Per come è stato definito il sistema ausiliario, la densità elettronica del suo stato fondamentale sarà uguale alla densità elettronica dello stato fondamentale del sistema in esame.

L'energia del sistema può essere riscritta come somma di diversi termini. Il termine

computazionalmente più costoso è il termine di *energia di correlazione di scambio*, che rappresenta l'interazione approssimata tra gli elettroni.

Le equazioni di Kohn-Sham risolvono il problema dell'energia cinetica ma lasciano indefinito il funzionale di correlazione di scambio, che rimane quindi l'unica grandezza incognita. Per risolvere questo problema sono state proposte diverse approssimazioni.

Un'approssimazione generalmente utilizzata nei calcoli è l'approssimazione di densità locale (LDA, dall'inglese *Local Density Approximation*), nella quale la forma del funzionale di correlazione di scambio è un integrale su tutto lo spazio di una funzione che dipende solo da informazioni locali sulla densità, come il suo valore o quello delle sue derivate. Una variante generalizzata della LDA che include l'effetto dello spin è l'approssimazione di densità di spin locale (LSDA, *Local Spin Density Approximation*), mentre le approssimazioni di gradiente generalizzato (GGA, *Generalized Gradient Approximations*) sono di tipo locale ma tengono conto anche del gradiente della densità e ne usano la norma per costruire un parametro di disomogeneità. I funzionali ottenuti tramite la GGA hanno gli stessi costi computazionali dei funzionali LSDA e spesso sono più accurati.

La meta-approssimazione include, invece, informazioni sulla derivata seconda della densità e le funzioni di spin.

Il potenziale $V_{\mu\nu}^{XC,\alpha}$ corrispondente a questo valore di energia è usato per costruire la matrice di Kohn-Sham:

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} + J_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{XC,\alpha} , \quad (2.10)$$

tale matrice viene diagonalizzata per formare gli orbitali impliciti di Kohn-Sham.

La funzione f_{XC} e le sue derivate parziali risultano estremamente complesse e non integrabili analiticamente e si utilizza quindi l'integrazione numerica tramite il metodo dello scaling lineare per valutare l'energia e il potenziale di Kohn-Sham con un alto livello di accuratezza.

Il potenziale locale di Kohn-Sham, tuttavia, presenta un andamento esponenziale decrescente e non può, quindi, contenere informazioni a lungo range sulla cosiddetta lacuna scambio-correlazione. Quest'ultima rappresenta l'effetto delle interazioni di scambio e correlazione che riduce il valore classico della densità elettronica in \vec{r} a causa della posizione istantanea di un secondo elettrone in \vec{r}' e per via del quale ogni elettrone crea una lacuna di densità elettronica intorno a sé. Tale effetto rappresenta la probabilità di trovare un elettrone nella posizione \vec{r}' se un primo elettrone si trova nella posizione \vec{r} ed è illustrato graficamente in Fig. 2.1. Le informazioni a lungo

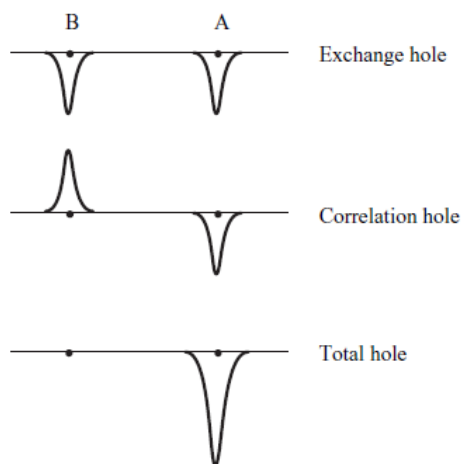


Figura 2.1: Lacuna scambio-correlazione per la molecola H_2 . L'elettrone di riferimento è localizzato vicino al nucleo A e l'asse verticale rappresenta la probabilità. Immagine tratta da [3].

range possono invece essere ottenute usando i funzionali generalizzati di Kohn-Sham (GKS, Generalized Kohn Sham), che si definiscono impliciti perché sono essi stessi funzioni del potenziale di Kohn-Sham.

La forma più semplice di un GKS dal punto di vista dello scambio è data dall'approccio dell'ibrido globale, in cui una frazione dell'energia di scambio esatta di Hartree - Fock delle quasiparticelle non interagenti è aggiunta al funzionale e alla parte locale del funzionale di scambio viene sottratta una quantità equivalente. La frazione α di energia di scambio esatta aggiunta è determinata tramite argomenti euristici ed è generalmente pari al 25%. Uno dei funzionali GKS che permette di ottenere risultati estremamente accurati è il B3LYP.

Un approccio più avanzato alla tecnologia dei GKS è l'approccio LRC (Long Range Corrected). Tale approccio riconosce come esatta l'energia della DFA a corto range e quella dell'ibrido di scambio a lungo range e passa quindi dall'una all'altra usando come funzione di partizione la funzione degli errori $erf(\omega r_{12})$.

La scelta del parametro di separazione di range ω per i funzionali LRC può essere effettuata in vari modi. Si può usare un parametro ω statico determinato tramite ottimizzazione su un set di sistemi chimici, tuttavia risulta generalmente più accurato l'approccio di IP-fitting, in cui ω viene variata fino a quando l'IP (Ionization Potential) di Koopman, ossia l'opposto dell'energia orbitale del più alto orbitale molecolare occupato (energia HOMO), risulta compatibile con l'IP vera, cioè la differenza tra

l'energia totale dell'elettrone $N - 1$ e dell'elettrone N .

Questa procedura prevede l'andamento asintotico del potenziale di scambio dato da

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_X^{\text{tuned-LRC}}(r) = -\frac{1}{r} + I_{IP} + \epsilon_{HOMO} .$$

I funzionali LRC con ω fissa, invece, riproducono all'infinito solo l'andamento con inverso della distanza, mentre i funzionali ibridi riflettono solo una frazione α della dipendenza dall'inverso della distanza all'infinito e i funzionali locali decadono a zero, fornendo quindi un andamento asintotico del tutto scorretto.

Per sistemi in cui è importante l'effetto della dispersione è possibile ottenere risultati accurati aggiungendo un potenziale additivo empirico basato su un potenziale smorzato di Lennard - Jones.

2.3 Problema della contaminazione di spin

In chimica computazionale si definisce contaminazione di spin il mixing di diversi stati di spin elettronico che può verificarsi quando le funzioni d'onda approssimate usate per descrivere gli orbitali molecolari sono rappresentate in forma non ristretta.

Per forma non ristretta si intende il caso in cui, definite come α e β le funzioni di spin corrispondenti ai due possibili orientamenti dello spin in presenza di un campo magnetico (in particolare, α è la funzione di spin corrispondente all'allineamento parallelo al campo e β corrisponde all'allineamento antiparallelo), è permesso che queste differiscano dalla parte spaziale della funzione d'onda, ossia in questa situazione non ci sono restrizioni sulla forma degli orbitali spaziali.

Quando si considera un sistema con un numero dispari di elettroni e una funzione d'onda nello stato di spin di singoletto, ossia un sistema a shell chiusa, non è possibile usare una funzione d'onda del tipo non ristretto: è necessario, infatti, che la parte spaziale sia tale che in ogni orbitale spaziale siano contenuti due elettroni, uno con spin di tipo α e uno con spin di tipo β . Una funzione d'onda che rispetta questa condizione si definisce RHF (Restricted Hartree - Fock), mentre nel caso della funzione d'onda non ristretta si parla di UHF (Unrestricted Hartree - Fock).

Nel caso di specie a shell aperta una trattazione tramite il metodo UHF porta ad ottenere energie orbitali ben definite che possono essere trattate come energie di ionizzazione. In questo caso è possibile infatti applicare il teorema di Koopman, un importante risultato che afferma che, assumendo che gli orbitali molecolari di un sistema ad N elettroni siano identici a quelli del sistema a cui è stato tolto un elettrone

dall'orbitale k , la differenza in energia tra i due sistemi è pari all'energia orbitale esatta E_k e quindi all'energia di ionizzazione.

Nel caso di funzioni del tipo UHF, è possibile che i due elettroni in un orbitale abbiano diversi orbitali spaziali. Una funzione d'onda di tipo ristretto, invece, pone delle condizioni sui parametri variazionali e di conseguenza l'energia di una funzione d'onda di tipo UHF è sempre minore e uguale di quella di una funzione d'onda corrispondente di tipo RHF.

Lo svantaggio dell'approssimazione UHF è il fatto che la funzione d'onda non è autofunzione dell'operatore di spin al quadrato \hat{S}^2 a meno che non sia uguale alla corrispondente soluzione di tipo RHF: una funzione d'onda UHF ad esempio di doppietto conterrà quindi anche contributi spuri e non fisici da parte di stati di spin superiori. Questa caratteristica è nota come contaminazione di spin.

Analogamente alle funzioni di tipo RHF e UHF, esistono nell'ambito della DFT funzioni d'onda RKS (Restricted Kohn-Sham) e UKS (Unrestricted Kohn-Sham). Nel caso delle funzioni di tipo UKS il problema della contaminazione di spin è meno importante che per le corrispondenti UHF in quando in un calcolo effettuato con funzioni del tipo UHF la metrica di \hat{S}^2 ottenuta come output è la contaminazione di spin delle quasiparticelle non interagenti e rappresenta generalmente una sovrastima della contaminazione di spin degli elettroni veri.

2.4 Scelta del set di base

L'applicazione di un metodo come il DFT basato sul principio variazionale richiede la scelta opportuna di un set di funzioni di base. Se il set di base scelto è completo, l'espansione dell'orbitale molecolare nelle funzioni che lo compongono non è approssimata, tuttavia un set di base completo dovrebbe essere costituito da un numero infinito di funzioni e questo renderebbe impossibile condurre i calcoli. Se pensiamo l'orbitale molecolare come una funzione nel sistema di coordinate infinito descritto dal set di base completo, l'uso di un set di base finito corrisponde a considerare solo le componenti dell'orbitale molecolare lungo le coordinate relative alle funzioni usate. A set di base più piccoli corrispondono rappresentazioni meno accurate. L'accuratezza è influenzata anche dal tipo di funzioni di base utilizzate. Ne risulta che se una singola funzione di base è in grado di riprodurre bene l'orbitale molecolare, sono necessarie meno funzioni di base per raggiungere un prefissato livello di accuratezza.

Per ridurre i costi computazionali è di importanza primaria scegliere il set di base più piccolo possibile che non comprometta l'accuratezza.

Esistono due tipi di funzioni di base generalmente usati nei calcoli di strutture atomiche: gli orbitali di Slater (STO, dall'inglese Slater Type Orbitals) e gli orbitali gaussiani (GTO, Gaussian Type Orbitals).

Gli orbitali di Slater presentano una dipendenza esponenziale dalla distanza tra nucleo ed elettrone e rispecchiano quindi la forma dell'orbitale esatto per l'atomo di idrogeno. Gli orbitali gaussiani invece possono essere scritti come:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r_{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (2.11)$$

in coordinate polari e come:

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (2.12)$$

in coordinate cartesiane.

La dipendenza da r^2 nell'esponenziale rende il set di funzioni di base GTO fisicamente e numericamente meno performante rispetto al set STO sotto due punti di vista. Per prima cosa, nei pressi dello zero un GTO ha pendenza nulla, mentre un STO ha un punto di cuspidè; per questo motivo, un GTO non rappresenta correttamente il comportamento della funzione vicino al nucleo. Un funzionale GTO, inoltre, tende a zero troppo rapidamente allontanandosi dal nucleo, questo si traduce in una rappresentazione povera della coda della funzione d'onda rispetto a quella ottenibile con un STO. Da queste considerazioni si deduce che saranno necessari più GTO per ottenere un certo livello di accuratezza rispetto al numero di STO necessari per raggiungere lo stesso risultato. Questo svantaggio, tuttavia, è compensato dalla facilità con cui gli integrali corrispondenti possono essere calcolati usando un funzionale GTO.

Nelle applicazioni, i set GTO sono generalmente centrati nei nuclei.

Oltre alla forma delle funzioni che lo compongono e alla localizzazione, una caratteristica importante di un set di base è il numero di funzioni che lo compongono. Il minor numero possibile di funzioni da usare costituisce il set di base minimo: in questo caso si usa un numero di funzioni sufficiente a contenere tutti gli elettroni degli atomi neutri. Ad esempio, per idrogeno ed elio, questo implica l'uso di una singola funzione s . Un miglioramento del set di base minimo si ottiene considerando una base del tipo *Doppia Zeta* (DZ), in cui vengono raddoppiate tutte le funzioni di base. L'importanza di questa scelta è evidente se si considerano strutture legate: durante la maggior parte dei legami molecolari, infatti, sono gli elettroni di valenza a partecipare al legame.

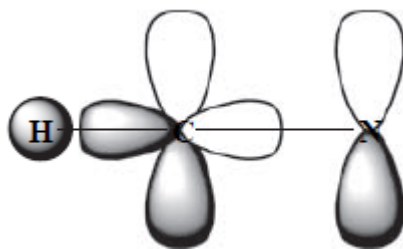


Figura 2.2: Il legame tra C e N nella molecola di HCN non può essere descritto correttamente se non si utilizza un set di base di tipo *split valence*. Immagine tratta da [3].

Risulta dunque utile rappresentare gli orbitali di valenza tramite più di una funzione di base in modo da poter descrivere il fatto che la distribuzione elettronica è diversa in direzioni diverse. Un esempio di una situazione in cui è necessario usare un set del tipo *Doppia Zeta* è riportato in Fig. 2.2.

I set di base che operano in questo modo sono di tipo *split valence*. Il raddoppio degli orbitali di core non influisce sui calcoli in maniera significativa. Allo stesso modo possono essere usati set del tipo *Tripla Zeta* (TZ) e *Quadrupla Zeta* (QZ).

Questo tipo di trattazione discute solo le funzioni di tipo s e p per ogni atomo, corrispondenti alla prima e alla seconda riga della tavola periodica. Le funzioni a momento angolare più alto sono note come funzioni di polarizzazione, che permettono di distinguere la distribuzione elettronica nella direzione parallela e perpendicolare ad un legame. Le funzioni di polarizzazione devono essere aggiunte alla base sp scelta. Il numero di funzioni di polarizzazione da aggiungere ad una data base deve essere determinato in accordo con il principio dell'equilibrio del set di base. Se, infatti, viene scelto un numero insufficiente di funzioni sp per descrivere la distribuzione elettronica fondamentale, la procedura di ottimizzazione potrebbe provare a compensare questa inadeguatezza introducendo funzioni di momento angolare più elevato e producendo quindi risultati artefatti. Una regola empirica afferma che il numero di funzioni di un dato tipo dovrebbe essere minore almeno di uno del numero di funzioni con momento angolare minore di una unità affinché la base sia bilanciata e non risulti eccessivamente polarizzata. Il bilanciamento del set di base può essere raggiunto anche tramite l'uso occasionale di set di base misti.

Lo step successivo nella scelta di un set di base è la scelta dei valori degli esponenti delle funzioni di base. La determinazione di tali valori avviene in maniera diversa a

seconda che si parli di una funzione *sp* o di polarizzazione. Nel caso delle funzioni *sp* i valori degli esponenti sono determinati tramite computazioni condotte con il metodo di Hartree - Fock sugli atomi, usando gli esponenti come parametri. Questo metodo non può essere usato anche per le funzioni di polarizzazione perché per definizione esse non sono occupate negli atomi e quindi non contribuiscono all'energia. Gli esponenti adeguati possono essere scelti tramite calcoli variazionali sui sistemi molecolari.

L'ottimizzazione degli esponenti delle funzioni di un set di base diventa sempre più difficile all'aumentare del numero di funzioni: quando il set di base si avvicina alla completezza, infatti, le funzioni di base iniziano a diventare linearmente dipendenti e l'energia diventa una funzione piatta degli esponenti.

Il problema può essere semplificato se si usa la regola empirica per cui il rapporto tra due esponenti successivi è all'incirca costante: in questo modo il problema dell'ottimizzazione si riduce solo a due parametri per ogni tipo di funzione di base, indipendentemente dalle dimensioni della base. I set di base costruiti in accordo a questo principio sono detti *even tempered*. Un risultato più preciso può essere ottenuto usando set di base *well tempered*, che usano quattro parametri.

Uno svantaggio di tutti i set di base ottimizzati in termini dell'energia è il fatto che dipendono tutti fortemente dalla funzione d'onda nella regione degli elettroni della shell più interna: minimizzare l'energia tende infatti a rendere il set di base ottimale per gli elettroni interni ma inadeguato per gli elettroni di valenza, dai quali tuttavia dipende la chimica. Inoltre, molte proprietà tra cui la polarizzabilità dipendono dalla coda della funzione d'onda che è energeticamente poco importante.

Il modo più efficace per descrivere la parte esterna di una funzione d'onda consiste nel far uso di set di base a cui sono aggiunte funzioni diffuse, ossia funzioni di base con piccoli esponenti. La presenza di queste funzioni è necessaria in particolare quando sono presenti atomi con elettroni poco legati (ad esempio in anioni o stati eccitati) o quando la proprietà da analizzare dipende dalla coda della funzione d'onda, come accade per la polarizzabilità.

Il fatto che molte funzioni di base descrivano prevalentemente gli elettroni di core, energeticamente importanti ma ininfluenti dal punto di vista chimico, è alla base dell'uso di set di base contratti. Si definisce contrazione di un set di base la combinazione di un set di base completo di tipo GTO noto come primitivo (PGTO) con un set più piccolo di funzioni per formare combinazioni lineari fissate. Le funzioni risultanti sono

note come GTO contratte (CGTO) e possono essere scritte come:

$$\chi(\text{CGTO}) = \sum_i^k a_i \chi_i(\text{PGTO}) . \quad (2.13)$$

La contrazione di un set di base è responsabile di un aumento dell'energia perché è una riduzione del numero di parametri variazionali, inoltre rende il set di base meno flessibile. Allo stesso tempo, però, le contrazioni riducono significativamente i costi computazionali.

Si definisce grado di contrazione il numero di PGTO che contribuiscono al CGTO e tipicamente il valore di questa quantità varia tra uno e dieci.

Esistono diversi set di base contratti disponibili in letteratura. In questo lavoro di tesi sono stati usati set di base del tipo *split-valence*. La notazione usata per indicarli è quella del gruppo di Pople, $X - YZG$. X è il numero di PGTO che compone ogni funzione orbitale atomica di core, le lettere Y e Z indicano che gli orbitali di valenza sono composti da due funzioni di base ciascuno, la prima è una combinazione lineare di Y PGTO e la seconda di Z PGTO.

Nella presente trattazione i calcoli sono stati effettuati con i set 3-21G e 6-31G*. Il set 3-21G è un set di base del tipo *split valence* in cui gli orbitali di core sono una contrazione di tre PGTO, la parte interna degli orbitali di valenza è una contrazione di due PGTO e la parte esterna è rappresentata da un PGTO. Analogamente, il set di base 6-31G* è un set di tipo *split valence*, a differenza del 3-21G, tuttavia, gli orbitali di core sono una contrazione di sei PGTO. Questo set contiene lo stesso numero di funzioni di base contratte del 3-21G, ma la rappresentazione di ogni funzione è migliore perché contiene più PGTO.

La notazione *, che compare nel 6-31G* ma non nel 3-21G, indica l'aggiunta di un set di polarizzazione. La base 3-21G è troppo piccola perché ad essa possano essere aggiunte funzioni di polarizzazione in accordo con il principio del bilanciamento del set di base.

Capitolo 3

Ottimizzazione delle geometrie molecolari

I calcoli presentati in questo capitolo sono stati effettuati in analogia a quelli dell'articolo [5].

La molecola di PAH scelta è il coronene $C_{24}H_{12}$: la famiglia del coronene, infatti, è uno dei set di PAHs meglio studiati sia dal punto di vista teorico sia sperimentale. Inoltre, data la loro struttura compatta, ci si aspetta che i PAHs di questa famiglia siano tra i più stabili composti policiclici aromatici nel mezzo interstellare.

In questo lavoro di tesi sono state calcolate le energie di ionizzazione verticali per molecole di coronene a diverso livello di idrogenazione tramite la differenza tra l'energia orbitale della molecola allo stato neutro e quella del corrispondente catione.

Le coordinate del $C_{24}H_{12}$ provengono dal database dell'Osservatorio Astronomico di Cagliari a cura di Mallocci e sono state usate come input per il simulatore psi4 [4], tramite il quale sono stati eseguiti i calcoli.

In corrispondenza di ogni molecola di coronene deidrogenata sono state calcolate le energie di legame del suo stato neutro e del suo catione e ne è stata ottimizzata la geometria molecolare. La differenza tra i valori ottenuti è l'energia di ionizzazione verticale della molecola.

Le ottimizzazioni della geometria molecolare sono state effettuate usando il modulo di ottimizzazione geometrica optking di psi4. Il modulo optking accetta in input il gradiente nucleare e, al fine di valutare il progresso nella ricerca della geometria ottimizzata, monitora cinque quantità: la variazione in energia, l'elemento massimo del gradiente, il valore efficace del gradiente, il massimo dello spostamento e il valore ef-

ficace dello spostamento. La precisione in corrispondenza della quale viene raggiunta la convergenza può essere impostata dall'utente, nei presenti calcoli è stata scelta pari al valore di default.

Le coordinate ricevute in output sono state usate come input per costruire tramite il software Avogadro [6] la molecola ottimizzata, alla quale è stato quindi sottratto un atomo di idrogeno per costruire il successivo file di input per psi4.

Le molecole costruite con Avogadro con le geometrie ottimizzate ottenute dalla simulazione sono riportate in Fig. 3.1.

I file di input per le molecole successive sono stati costruiti a partire dalla geometria ottimizzata più vicina.

I calcoli sono stati effettuati secondo la teoria DFT ed è stato usato il funzionale B3LYP citato nel Cap. 1, come set di base è invece stato scelto il 3-21G, anch'esso introdotto nel Cap. 1. Non si è rivelato necessario l'uso del funzionale B3LYP-D che tiene conto degli effetti di dispersione: confrontando l'energia di ionizzazione ottenuta per il $C_{24}H_{12}$ rispettivamente con e senza l'effetto di dispersione si ottengono infatti risultati che differiscono solo alla terza cifra decimale, 6.966 eV nel primo caso e 6.969 eV nel secondo.

Inizialmente al posto del 3-21G è stato usato il set di base 6-31G*, ma questa scelta ha condotto alla convergenza delle iterazioni solo per le molecole di coronene a più alto tasso di idrogenazione (fino al $C_{24}H_9$), dunque si è ritenuto necessario sostituirla con una base più piccola come appunto il set 3-21G. Nel file di input è stata indicata la molteplicità di spin delle molecole considerata. Questa quantità è stata posta pari a 1 per il $C_{24}H_{12}$, unico stato di singoletto, a 3 per gli stati di tripletto e 2 per gli stati di doppietto. Le molecole considerate si suddividono in stati di tripletto e doppietto in accordo con la Tab. 3.1.

Tale classificazione è stata ottenuta sulla base delle considerazioni esposte nell'articolo [7]. Il $C_{24}H_{12}$ è uno stato neutro a shell chiusa ed è quindi uno stato di singoletto. Gli ioni radicali ($C_{24}H_{2n}^+$, $n = 0, \dots, 6$) si trovano nello stato di doppietto. Gli esperimenti analizzati in [7] mostrano inoltre che molecole PAH⁺ monodeidrogenate (nel caso del coronene si tratta degli stati $C_{24}H_{2n+1}^+$, $n = 0, \dots, 5$) si trovano in uno stato fondamentale di tripletto.

I calcoli sono stati eseguiti nella approssimazione UHF per gli stati con molteplicità di spin diversa da 1 e nell'approssimazione RHF per l'unico stato di singoletto. Le caratteristiche di tali approssimazione sono illustrate nel Cap. 2.3.

I risultati ottenuti sono illustrati nel grafico in Fig. 3.2 dove sono confrontati con i

Tabella 3.1: Tabella riassuntiva delle molteplicità di spin (**S**) usate nei calcoli per le forme deidrogenate del $C_{24}H_{12}$. **C** indica la carica.

Stato	Molecola	C	S
singoletto	$C_{24}H_{12}$	0	1
doppietto	$C_{24}H_{12}^+$	1	2
doppietto	$C_{24}H_{11}$	0	2
tripletto	$C_{24}H_{11}^+$	1	3
tripletto	$C_{24}H_{10}$	0	3
doppietto	$C_{24}H_{10}^+$	1	2
doppietto	$C_{24}H_9$	0	2
tripletto	$C_{24}H_9^+$	1	3
tripletto	$C_{24}H_8$	0	3
doppietto	$C_{24}H_8^+$	1	2
doppietto	$C_{24}H_7$	0	2
tripletto	$C_{24}H_7^+$	1	3
tripletto	$C_{24}H_6$	0	3
doppietto	$C_{24}H_6^+$	1	2
doppietto	$C_{24}H_5$	0	2
tripletto	$C_{24}H_5^+$	1	3
tripletto	$C_{24}H_4^+$	0	3
doppietto	$C_{24}H_4^+$	1	2
doppietto	$C_{24}H_3$	0	2
tripletto	$C_{24}H_3^+$	1	3
tripletto	$C_{24}H_2$	0	3
doppietto	$C_{24}H_2^+$	1	2
doppietto	$C_{24}H$	0	2
tripletto	$C_{24}H^+$	1	3
tripletto	C_{24}	0	3

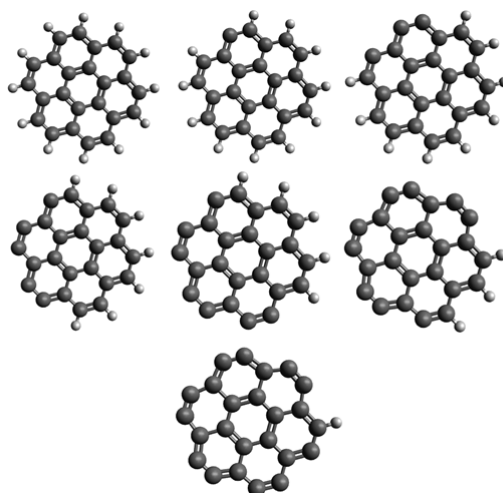


Figura 3.1: Molecole per le quali sono stati effettuati i calcoli di energie di ionizzazione. Le geometrie ottimizzate sono state costruite tramite il software Avogadro [6]. Gli atomi di carbonio sono indicati in grigio e gli atomi di idrogeno sono rappresentati in bianco.

dati dell'articolo [5]. I dati sono inoltre riportati a confronto in Tab. 3.2.

Nell'articolo [5] sono stati analizzati i derivati deidrogenati $C_{24}H_{2n}$ con $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ del coronene con i rispettivi cationi. L'analisi è stata ristretta alle specie con un numero pari di atomi di idrogeno sulla base di due principali risultati sperimentali. Il primo è costituito dall'analisi di spettri di massa dai quali si evince che il processo di deidrogenazione avviene prevalentemente con perdita di un numero pari di atomi di idrogeno, il secondo riguarda in particolare il catione $C_{24}H_{2n}^+$. Nonostante il principale canale di perdita di idrogeno per questa molecola, infatti, sia la perdita di singoli atomi, è stato calcolato che il rate di fotodissociazione per atomi di idrogeno solitari è molto più alto che per atomi di idrogeno che si trovano in coppia, dunque i derivati deidrogenati del coronene che contengono coppie adiacenti di idrogeno possono essere trovati nel mezzo interstellare con maggiore probabilità.

In questa trattazione, invece, sono state studiate le molecole $C_{24}H_n$ con $n = 1, 3, 5, 7, 9, 11, 12$ in quanto per ragioni di convergenza le geometrie iniziali, gli algoritmi e i set di base usati per il calcolo negli altri casi avrebbero richiesto un ulteriore approfondimento che esula dagli scopi di questa tesi.

Si può osservare come l'andamento delle energie calcolate riproduce quello dei punti di [5]: l'energia di ionizzazione risulta essere crescente all'aumentare della deidroge-

Tabella 3.2: Dati illustrati in Fig. 3.2. In 3.2a sono riportati i dati calcolati in [5], in 3.2b le energie calcolate in questa trattazione.

(a)		(b)	
n_H	E_{ion} (eV)	n_H	E_{ion} (eV)
12	7.02	12	6.97
10	7.23	11	7
8	7.38	9	7.21
6	7.61	7	7.4
4	7.79	5	7.73
2	8	3	7.87
0	8.25	1	8.07

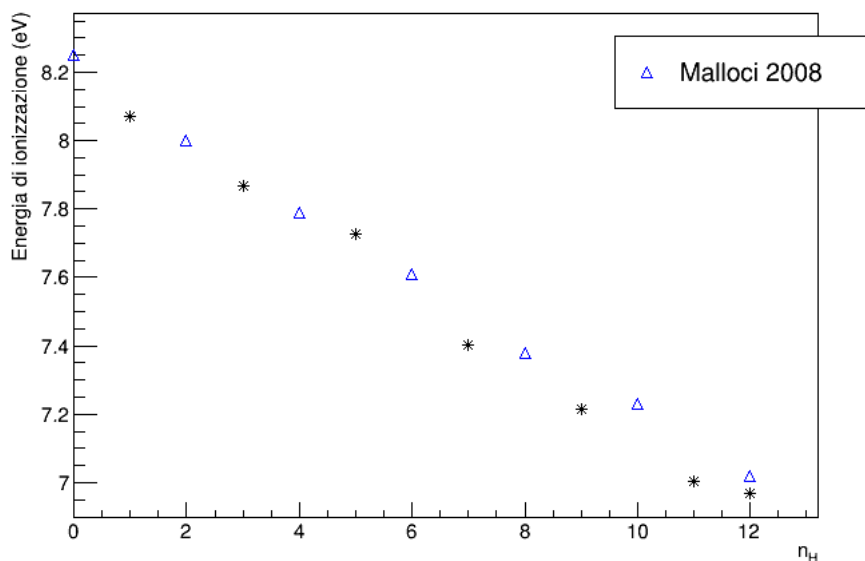


Figura 3.2: Energia di ionizzazione in funzione del numero di atomi di idrogeno per derivati deidrogenati $C_{24}H_n$ del coronene. I dati calcolati in questa trattazione sono confrontati con quelli di [5].

nazione e i valori delle energie di ionizzazione sono compresi tra i 7 eV e gli 8 eV.

Capitolo 4

Stabilità dei PAHs

Si definisce stabilità di una sostanza la sua tendenza a conservare la sua composizione chimica. In generale una molecola che contiene legami chimici più forti (ad esempio di tipo σ) è più stabile di una molecola che contiene legami chimici più deboli (ad esempio di tipo π).

La struttura dei PAHs rende questi composti specie molecolari particolarmente stabili. Gli atomi C, infatti, sono legati tra di loro o, nel caso degli atomi C periferici, ad atomi H, tramite tre legami sigma: questa caratteristica è all'origine della loro struttura planare. Il quarto elettrone di ogni atomo di carbonio è in un orbitale p e gli elettroni p appartenenti ad atomi di carbonio adiacenti si sovrappongono a formare legami π . Si formano, quindi, nuvole elettroniche delocalizzate al di sopra e al di sotto del piano molecolare, situazione alla base della grande stabilità dei PAHs.

Il coronene $C_{24}H_{12}$ è un PAH particolarmente stabile. Nella Fig. 3.1 è possibile osservare la sua struttura compatta e condensata verso il centro che permette la completa delocalizzazione degli elettroni e favorisce il legame aromatico tra atomi di carbonio adiacenti.

Il raggio del disco di un PAH condensato verso il centro è dato da $a \simeq 0.9N_C^{1/2} \text{ \AA}$.

4.1 Deidrogenazione

In questa trattazione è stato studiato il processo di deidrogenazione, che rappresenta uno dei principali canali di evoluzione per i PAHs nel mezzo interstellare.

Il tasso di dissociazione che caratterizza questo processo è fortemente dipendente dalle dimensioni della molecola. Nel Cap. 1 è stato introdotto un intervallo di criticità per la dimensione dei PAHs che determina la transizione da una situazione in cui vengono persi tutti gli idrogeni aromatici ad una in cui la molecola non è interessata dalla fotodissociazione. In [2] questa dimensione critica viene fissata intorno ai 35 C, quindi il coronene, che contiene 24 atomi di carbonio, dovrebbe trovarsi nel mezzo interstellare nella sua forma del tutto deidrogenata.

Si ha conferma di ciò nell'articolo [8] in cui sono portati avanti studi sull'abbondanza relativa dei PAHs della famiglia del coronene nelle PDR e ne risulta che il $C_{24}H_{12}$, il più piccolo membro di questa classe di PAHs, si trova in queste regioni prevalentemente nella sua forma priva di atomi di idrogeno.

In [8] sono state inoltre analizzate altre due specie della famiglia del coronene, il circumcoronene $C_{54}H_{18}$ e il circumcircumcoronene $C_{96}H_{24}$. Dai risultati, forniti in termini di abbondanze, si evince che il $C_{96}H_{24}$ si trova nelle PDR principalmente nel suo normale stato idrogenato, mentre il $C_{54}H_{18}$ presenta un comportamento intermedio tra le due tendenze ed è possibile osservarla in uno stato di deidrogenazione parziale. Questi risultati sono concordi con le considerazioni sul rapporto tra le dimensioni dei PAHs e il tasso di deidrogenazione esposte in [2].

Il parametro necessario per distinguere gli ambienti in cui il coronene può essere trovato in una forma idrogenata da quelli in cui viene privato di tutti i suoi atomi di idrogeno è la quantità G_0/n_H , anch'essa introdotta nel Cap. 1. Per ogni condizione fisica fissata, ossia per ogni valore di G_0/n_H , esiste una dimensione critica e i PAH con dimensioni inferiori sono rapidamente privati dei loro atomi di idrogeno e convertiti in grafene. In seguito potrebbero essere ulteriormente frammentati in idrocarburi più piccoli o isomerizzare in gabbie o fullereni. Una schematizzazione dei possibili canali di evoluzione dei PAHs nel mezzo interstellare è mostrata in Fig. 4.1. Dall'analisi esposta in [8] si evince che in ambienti per cui $G_0/n_H > 0.01$ il coronene perde rapidamente tutti i suoi atomi di idrogeno e diventa completamente deidrogenato. Inoltre, in questa situazione può rivelarsi importante anche la perdita di carbonio. Per valori di $G_0/n_H < 0.05$, il coronene si trova prevalentemente in stati parzialmente deidrogenati e l'abbondanza della molecola nel suo normale stato idrogenato è inferiore al 10%.

Una espressione analitica per il tasso di dissociazione dei PAHs nelle regioni di fotodissociazione è stata ricavata in [8]; dalla trattazione portata avanti in questo lavoro è emerso che la perdita di idrogeno per il coronene avviene prevalentemente trami-

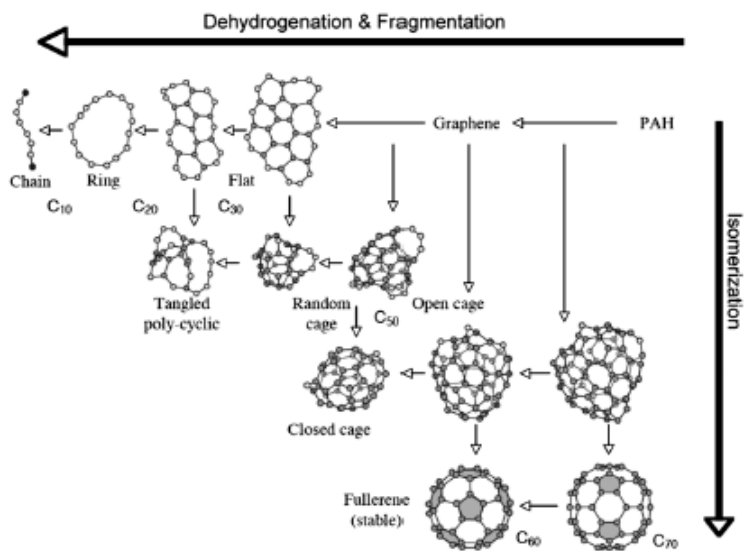


Figura 4.1: Evoluzione dei PAHs nel mezzo interstellare sotto l'azione di fotoni UV. Gli effetti della deidrogenazione e della frammentazione sono combinati con quelli dell'isomerizzazione. I PAHs nella loro forma completamente idrogenata sono riportati in alto a destra, le reazioni con fotoni UV portano alla perdita di tutti gli atomi di idrogeno e alla formazione di grafene. Una ulteriore frammentazione può portare alla formazione di anelli e catene, ma questo processo compete con quello di isomerizzazione in gabbie e fullerene C_{60} . L'immagine è tratta da [1].

te processi a singolo fotone. Per arrivare a questo risultato, è stata considerata la funzione di probabilità $G(T, E)$ per la temperatura di un PAH esposto a fotoni di energia E assumendo che il processo di raffreddamento del PAH avvenga secondo la statistica di Poisson:

$$G(T, E)dE = \frac{r}{\frac{dT}{dt}} \exp(-r\tau_{min}(T, E))dE \quad (4.1)$$

dove r è il tasso di assorbimento dei fotoni, dT/dt è il tasso di raffreddamento e τ_{min} è il tempo minimo che un PAH richiede per raffreddarsi dalla temperatura massima $T_{max}(E)$ alla temperatura T dopo aver assorbito un fotone di energia E .

L'Eq. 4.1 deve essere mediata sulla distribuzione di energia dei fotoni nel campo di radiazione stellare $n(E)$:

$$G'(T) = \frac{1}{r} \int G(T, E)n(E)dE \quad (4.2)$$

Data $G'(T)$ dall'Eq. 4.2, $G'(T)dT$ rappresenta la probabilità di trovare il PAH ad una temperatura compresa tra T e $T+dT$ in un evento a singolo fotone. Nel caso di eventi a n fotoni, si calcola la probabilità di temperatura $G_n(T)$ in una forma iterativa data dall'equazione:

$$G_n(T) = \int G_{n-1}(T_i, T')G(T', T)dT' \quad (4.3)$$

che rappresenta la probabilità di trovare un PAH alla temperatura T se $n-1$ eventi portano il PAH alla temperatura T' da una temperatura iniziale T_i e l'evento n porta il PAH da T' alla temperatura T . Ottenuta l'espressione per $G_1(T)$ è possibile stimare i *rate* per la perdita di H e H_2 e per l'emissione IR per ogni PAH in un dato stato di idrogenazione e ionizzazione tramite l'equazione:

$$k_i = \int k_i(T)G_n(T)dT \quad (4.4)$$

Raggiunta la convergenza, la probabilità di ogni reazione può essere espressa come:

$$P_i = \frac{k_i}{k_{tot}}, \quad k_{tot} = k_H + k_{H_2} + k_{IR} \quad (4.5)$$

In [8] i calcoli sono stati eseguiti variando l'intensità del campo di radiazione incidente G_0 tra 1 e 10^6 e ne è risultato che il valore di $k_H(G_0)$ e $k_{H_2}(G_0)$ scala linearmente con G_0 nel caso del coronene: questo PAH dissocia, quindi, tramite eventi a singolo fotone. Questo risultato è illustrato in Fig 4.2. La perdita di H_2 risulta essere un

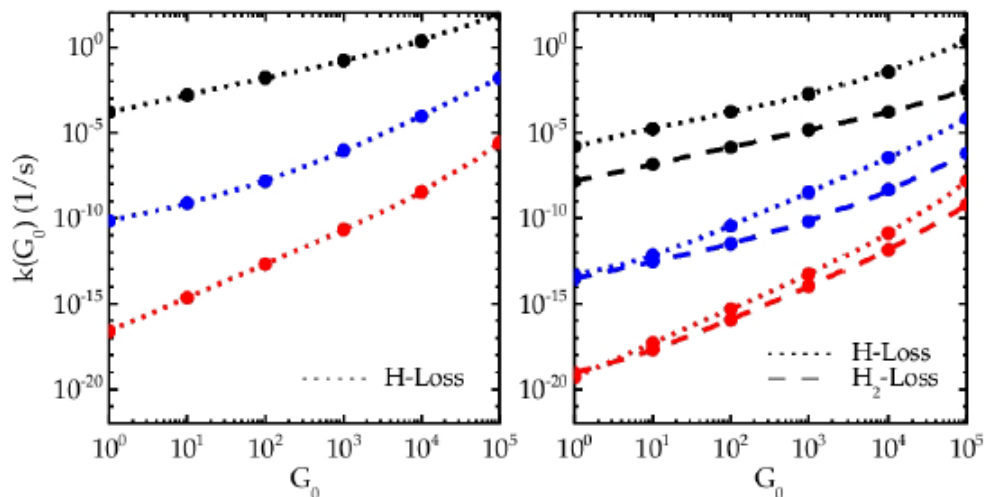


Figura 4.2: Dipendenza del rate di dissociazione dall'intensità del campo di radiazione UV incidente G_0 . La linea in nero rappresenta l'andamento per il coronene, le linee blu e rossa sono relative rispettivamente al circumcoronene e al circumcircumcoronene. A sinistra è illustrato l'andamento per il primo stato deidrogenato di ogni molecola, esemplificativo della situazione in cui la molecola ha un numero dispari di atomi di idrogeno, a destra è possibile osservare l'andamento per la molecola nel suo normale stato idrogenato come esempio del caso con numero pari di atomi di idrogeno. L'immagine è tratta da [8].

processo competitivo per la perdita diretta di H solo per molecole con un numero di atomi di carbonio $N_C > 54$.

Nell'articolo, inoltre, vengono effettuati calcoli di abbondanze relativi alle forme deidrogenate dei PAHs della famiglia del coronene nella PDR NGC7023 al variare della profondità nella nube usando il cosiddetto parametro di estinzione A_v . Ne risulta che il coronene si trova nel suo stato completamente deidrogenato nella maggior parte della nube e si trovano tracce dei primi quattro stati idrogenati solo per $A_v > 4$, che corrisponde ad una profonda penetrazione nella nube molecolare. Questa situazione è dovuta all'aumento nella densità di idrogeno atomico a queste profondità.

Oltre all'emissione IR, un altro meccanismo competitivo con la deidrogenazione è la formazione di difetti e in particolare l'isomerizzazione in anelli non esagonali all'interno dei PAHs. Questo fenomeno è analizzato in [9] in particolare per il pirene $C_{16}H_{10}$ e per il coronene ed è stato trovato che l'energia necessaria per il pirene perché abbiano luogo le reazioni che portano alla creazione di un difetto pentagonale o eptagonale a partire da un composto puramente aromatico è di circa 5.5 eV, di poco superiore a quella relativa alla deidrogenazione, 5.1 eV. Dopo il primo evento dissociativo, tuttavia, le energie necessarie per una ulteriore dissociazione rendono tale processo altamente competitivo con l'isomerizzazione.

In [9] è presentato inoltre un risultato in contrasto con quello secondo cui il processo di deidrogenazione contribuisce a preservare lo scheletro poliaromatico del PAH e quindi per i PAHs che contengono meno di 50 atomi di carbonio, che si trovano nel mezzo interstellare prevalentemente nella loro forma del tutto deidrogenata, la formazione di difetti e l'alterazione della struttura aromatica sono processi altamente efficienti nelle PDRs.

4.2 Ionizzazione

La fotoionizzazione, ossia il processo di formazione di uno ione tramite l'interazione di un fotone con una molecola, è l'unico canale aperto per la fotochimica dei PAHs nel mezzo interstellare a basse energie.

Esiste una formula empirica per il calcolo del rendimento Y_{ion} descritta dalle equazioni:

$$Y_{ion} \simeq 1 \quad h\nu > E_{ion} + 9.2 \text{ eV} \quad (4.6)$$

$$Y_{ion} \simeq \frac{h\nu - E_{ion}}{9.2 \text{ eV}} \quad h\nu < E_{ion} + 9.2 \text{ eV} \quad (4.7)$$

dove con $h\nu$ si indica l'energia dei fotoni incidenti. Da questa formula si evince che, a differenza di quanto avviene per la deidrogenazione, la variazione del rendimento di ionizzazione con l'energia risulta indipendente dalle dimensioni dei PAHs considerati. I cationi di PAHs possono inoltre formarsi tramite reazioni di PAHs neutri con cationi tramite reazioni di scambio di carica del tipo $\text{PAH} + \text{M}^+ \rightarrow \text{PAH}^+ + \text{M}$. Questo canale di formazione degli ioni potrebbe essere l'unico aperto per la maggior parte delle specie a basse temperature ed è stato studiato in particolare per l'antracene $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, come introdotto nel Cap. 1, in rapporto a cationi quali C^+ , Ar^+ e He^+ . Nel caso di C^+ ed He^+ potrebbero verificarsi dei processi competitivi quali rispettivamente l'inserzione di carbonio e la doppia ionizzazione. Bisogna inoltre tener conto della probabilità di ricombinazione con elettroni.

La formazione di cationi di PAHs può avvenire anche nei ghiacci interstellari, questo canale di formazione è stato indagato in [10]. Nelle regioni più dense del mezzo interstellari specie che solitamente esistono nella fase gassosa come i PAHs condensano in grani estremamente freddi ($T \leq 30$ K) e diventano parte di una popolazione di PAHs neutri congelati in mantelli ghiacciati ricchi di H_2O . In queste regioni l'emissione IR dei PAHs è soppressa.

I mantelli ghiacciati sono soggetti alla radiazione del campo di fotoni UV e all'impatto dei raggi cosmici e queste fonti di energia possono portare alla rottura di legami o alla ionizzazione delle molecole assorbite in queste regioni portando alla formazione di cationi di PAHs e di composti aromatici ossidati.

L'efficienza di ionizzazione dipende fortemente dalla concentrazione dei PAHs nel manto ghiacciato relativamente all' H_2O . Per concentrazioni di PAHs molto basse, del calibro di 1:10000, l'efficienza di ionizzazione è circa del 60%, questa percentuale si riduce all'aumentare della concentrazione e risulta pari al 15% per concentrazioni dell'ordine di 1:1000.

La carica dei PAHs dipende dal rapporto tra il tasso di ionizzazione e il tasso di ricombinazione:

$$\frac{r_{ion}}{r_{rec}} = G_0 T^{0.5} n_e , \quad (4.8)$$

dove G_0 è l'intensità del campo di radiazione incidente, T è la temperatura del gas e n_e è la densità elettronica.

Lo spettro di emissione dipende quindi fortemente dalle condizioni fisiche locali.

Lo stato di carica influisce fortemente sullo spettro IR intrinseco dei PAHs e ne risente soprattutto la forza intrinseca dei modi vibrazionali: in particolare la forza dei modi che prevedono vibrazioni di tipo CC aumenta all'aumentare della ionizzazione,

mentre la forza dei modi CH diminuisce. Questa situazione è vera per PAHs di dimensioni inferiori ai 50 atomi di C, tra cui rientra il coronene.

Le osservazioni condotte sul rapporto tra l'intensità dei modi CC e CH possono dunque rendere i PAHs delle sonde delle condizioni fisiche locali di diverse regioni del mezzo interstellare.

Capitolo 5

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato analizzato il ruolo degli idrocarburi policiclici aromatici (PAHs) in un contesto astrofisico attraverso calcoli di energie di ionizzazione. Sono stati considerati i possibili canali di formazione dei PAHs nel mezzo interstellare e la loro importanza nell'ambito della spettroscopia IR come composti che contribuiscono alle caratteristiche righe spettrali chiamate *bande diffuse interstellari*. Inoltre, è stata presentata una trattazione sulla stabilità di questi composti analizzando in particolare due canali di evoluzione: la deidrogenazione e la formazione di cationi. Entrambi i fenomeni sono stati analizzati in particolare per il coronene $C_{24}H_{12}$, l'idrocarburo policiclico aromatico oggetto dei calcoli presentati in questa trattazione. Tali calcoli sono stati condotti tramite il software open-source psi4 [4] e confrontati con quelli presentati in [5], allo scopo di verificare l'andamento dell'energia di ionizzazione al variare del numero di atomi di idrogeno n_H nella molecola di coronene. La teoria alla base dei calcoli effettuati è la teoria del funzionale della densità (DFT), della quale sono stati esposti gli elementi di base. I risultati sono illustrati in Fig. 3.2 e risultano concordi con quelli di [5]. L'energia di prima ionizzazione risulta crescente al diminuire degli atomi di idrogeno presenti nella molecola, raggiungendo un valore massimo per la situazione in cui la molecola è completamente deidrogenata ([5]) o ha un solo atomo di idrogeno. Questo stato è il più rilevante dal punto di vista astrofisico in quanto, come è stato analizzato nel Cap. 4, i PAHs si trovano nelle regioni di fotodissociazione prevalentemente in forma del tutto deidrogenata.

L'importanza dei PAHs risiede anche nel loro possibile ruolo nella chimica prebiotica.

Ringraziamenti

Il primo ringraziamento è rivolto alla professoressa Coppola, che mi ha guidata nella stesura di questo lavoro di tesi con attenzione e precisione. La ringrazio per l'estrema disponibilità, per la chiarezza e per le chiacchierate sempre istruttive e utili.

Ringrazio inoltre il professor Giordano per l'attenta supervisione come contro relatore e tutti i professori del corso di laurea in Fisica che nel corso di questi tre anni mi hanno dato l'opportunità non solo di imparare, ma di confrontarmi con difficoltà inesplorate e di crescere nel superarle.

Raggiungere questo traguardo sarebbe stato impossibile - o, almeno, molto più difficile - senza il supporto dei miei compagni di corso, Caterina, Roberta, Leonardo, Giacomo e tutti gli altri, sempre pronti ad una parola di conforto nei momenti di incertezza e a condividere la felicità alla fine di ogni sessione.

Non sarei qui a scrivere la pagina finale della mia tesi di laurea se non potessi contare su una famiglia speciale che mi ha supportata (e soprattutto sopportata) lungo tutto questo percorso: un grazie va quindi a mia madre e ai suoi consigli, a mio padre e alla sua ironia e a mio fratello Adriano e al suo incoraggiamento silenzioso.

Per arrivare alla fine del viaggio è stato inoltre fondamentale poter contare su degli amici affidabili e sinceri e sulla loro capacità di ascoltare, comprendere e consigliare. Ringrazio quindi Marina, Maria, Zamira, Mariagiovanna e Maria Luisa e insieme a loro tutti gli amici che mi hanno incoraggiata e spronata quando temevo di non farcela, e Giuseppe, per avermi ricordato quali sono i miei obiettivi ogni volta che ne ho avuto bisogno.

Ringrazio infine l'intero corso di laurea in Fisica di Bari, perché in questi tre anni ho prima di tutto imparato a guardare il mondo con nuovi occhi, e spero di saper usare questo nuovo sguardo nel nuovo viaggio che si prepara davanti a me.

Bibliografia

- [1] A. Tielens, “The molecular universe,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 85, pp. 1021–1081, jul 2013.
- [2] A. Tielens, “Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules,” *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, vol. 46, no. 1, pp. 289–337, 2008.
- [3] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2007.
- [4] R. M. Parrish, L. A. Burns, D. G. A. Smith, A. C. Simmonett, A. E. DePrince, E. G. Hohenstein, U. Bozkaya, A. Y. Sokolov, R. Di Remigio, R. M. Richard, J. F. Gonthier, A. M. James, H. R. McAlexander, A. Kumar, M. Saitow, X. Wang, B. P. Pritchard, P. Verma, H. F. Schaefer, K. Patkowski, R. A. King, E. F. Valeev, F. A. Evangelista, J. M. Turney, T. D. Crawford, and C. D. Sherrill, “Psi4 1.1: An open-source electronic structure program emphasizing automation, advanced libraries, and interoperability,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 13, no. 7, pp. 3185–3197, 2017. PMID: 28489372.
- [5] G. Mallocci, G. Mulas, C. Cecchi-Pestellini, and C. Joblin, “Dehydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons and UV bump,” *Astronomy and Astrophysics*, vol. 489, pp. 1183–1187, Oct. 2008.
- [6] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, and G. R. Hutchison, “Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform,” *Journal of Cheminformatics*, vol. 4, p. 17, Aug 2012.
- [7] H. A. Galué and J. Oomens, “On the electronic structure of isolated mono-dehydrogenated polyaromatic hydrocarbon ions and their astrophysical relevance,” *The Astrophysical Journal*, vol. 746, no. 1, p. 83, 2012.

- [8] Andrews, H., Candian, A., and Tielens, A. G. G. M., “Hydrogenation and dehydrogenation of interstellar pahas: Spectral characteristics and h₂ formation,” *Astronomy and Astrophysics*, vol. 595, p. A23, 2016.
- [9] P. Parneix, A. Gamboa, C. Falvo, M. Bonnin, T. Pino, and F. Calvo, “Dehydrogenation effects on the stability of aromatic units in polycyclic aromatic hydrocarbons in the interstellar medium: A computational study at finite temperature,” 05 2017.
- [10] A. M. Cook, A. Ricca, A. L. Mattioda, J. Bouwman, J. Roser, H. Linnartz, J. Bregman, and L. J. Allamandola, “Photochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons in cosmic water ice: The role of pah ionization and concentration,” *The Astrophysical Journal*, vol. 799, no. 1, p. 14, 2015.