

Estudio de la Fotodinámica $\pi \rightarrow \pi^*$ del Benceno

Daniela Motta Villarreal

Trabajo de Grado para Optar el Título de Química

Director

Jhon Fredy Pérez Torres

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A mis padres Gerardo Motta García y Deyanira Villarreal, a mi abuela Isabel Villarreal y a mi tía Luz Milena Villarreal quienes fueron mi inspiración durante estos años para la culminación de esta importante meta en mi vida.

Agradecimientos

A mi director Jhon Fredy Pérez Torres, por su guía y enseñanzas brindadas durante la realización del presente trabajo de grado. A mis padres por el apoyo económico y emocional durante estos cinco años de estudio. A mi abuela y a mis tías Luz y Julia por acompañarme y guiarme sabiamente durante los momentos difíciles que tuve. A mis amigos por escucharme, apoyarme, animarme y compartir conmigo los buenos y malos momentos vividos durante este tiempo. En fin, a todas las demás personas que conocí en el transcurso de la carrera y me enseñaron una parte de ellos.

Tabla de contenido

Introducción	13
1 Hipótesis	15
2 Objetivos	15
2.1 Objetivo general	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 Marco teórico	15
3.1 Estructura del Benceno. Orbitales Moleculares π (pi MO's)	16
3.2 Simetría de los Orbitales Moleculares del Benceno	18
3.3 Simetría de Estados Electrónicos del Benceno (Símbolo de Mulliken)	20
3.4 Espectroscopía Electrónica UV. Reglas de selección de las transiciones	21
3.5 Formalismo Matemático. Densidad de probabilidad ρ y de flujo j	23
3.6 Antecedentes Históricos	27
3.7 Densidad de flujo j	29
3.8 Pulsos láser UV/Vis. Estudios recientes de dinámica electrónica molecular	30
3.9 Cálculo de las densidades de flujo en el benceno	32
3.9.1 FORTRAN	32
3.9.2 NWChem	32
3.9.3 Teoría del funcional de densidad dependiente del tiempo (TDDFT)	33
3.9.4 B3LYP	36
3.9.5 6-31G	37
3.9.6 cc-pvdz	37
3.9.7 aug-cc-pvdz	38

ESTUDIO DE LA FOTODINÁMICA $\pi \rightarrow \pi^*$ DEL BENCENO	5
3.9.8 aug-cc-pvtz	38
4 Parte experimental	38
4.1 Cálculo del espectro UV teórico del Benceno	39
4.2 Primera Parte: Núcleos Fijos	39
4.2.1 Cálculo de la densidad de flujo del benceno en la configuración de equilibrio $R_{eq}=1.4 \text{ \AA}$	39
4.3 Segunda Parte: Modo vibracional A_{1g}	40
4.3.1 Cálculo de las funciones nucleares y coeficientes de los estados basal y excitado	40
4.3.2 Cálculo de la densidad de flujo del benceno en el modo vibracional A_{1g}	40
5 Resultados y discusión	40
5.1 Espectro UV teórico del Benceno	40
5.2 Primera parte: Núcleos fijos	43
5.2.1 Densidad de flujo del benceno en la configuración de equilibrio $R_{eq}=1.4 \text{ \AA}$	43
5.3 Segunda parte: Modo vibracional A_{1g}	44
5.3.1 Curvas de energía potencial de los estados basal y excitados y funciones nucleares de las mismas	44
5.3.2 Densidad de flujo del benceno en el modo vibracional A_{1g}	46
5.4 Primera parte: Núcleos fijos	48
5.4.1 Densidad de flujo del benceno en la configuración de equilibrio $R_{eq}=1.4 \text{ \AA}$	48
5.4.2 Densidad de flujo del benceno en el modo vibracional A_{1g}	49
6 Conclusiones	50
Referencias bibliográficas	52
Apéndices	56

Lista de tablas

Tabla	1. <i>Representación de la base 6-31G utilizada para carbono e hidrógeno</i>	37
Tabla	2. <i>Representación de la base cc-pvdz utilizada para carbono e hidrógeno</i>	37
Tabla	3. <i>Representación de la base aug-cc-pvdz utilizada para carbono e hidrógeno</i>	38
Tabla	4. <i>Representación de la base aug-cc-pvtz utilizada para carbono e hidrógeno</i>	38
Tabla	5. <i>Valores de los coeficientes c_γ de las funciones nucleares. Note que la suma de los coeficientes al cuadrado da 0.9989.</i>	46

Lista de figuras

Figura	1. Enlaces Csp^2-Csp^2 y Csp^2-H1s de los orbitales híbridos sp^2 de los carbonos. Solapamiento de los orbitales p (por convención los orbitales $2p_z$) de los carbonos (Hepworth, Waring, Waring y Waring, 2002).	17
Figura	2. Diagrama de Energía de los Orbitales Moleculares π del benceno. Representación del sistema en el estado basal.	18
Figura	3. Simetría de los Orbitales Moleculares π del benceno (Hargittai y Hargittai, 2009).	20
Figura	4. Diagrama de Energía de los Orbitales Moleculares π del benceno. Representación de los electrones en su estado basal (izquierda) y excitado (derecha).	21
Figura	5. Espectro UV del Benceno en fase gaseosa. Términos de Mulliken de las transiciones para cada banda (Harris y Bertolucci, 1989).	23
Figura	6. Estructuras moleculares oscilantes del benceno propuestas por Kekulé en 1865. Tomado de Ueber einige Condensationsproducte des aldehyds (Kekulé, 1872)... . .	27
Figura	7. Estructuras molecular del benceno propuesta por Thiele en 1899 (Shaik, Shurki, Danovich, y Hiberty, 2001).	28
Figura	8. Corrientes de anillo (círculos azules) en el plano xy de la molécula de benceno resultantes de la aplicación de un campo magnético perpendicular al plano (Sundholm, Fliegl, y Berger, 1026).	31
Figura	9. Espectro UV teórico obtenido mediante el funcional b3lyp y la base 6-31G (azul) y experimental tomado de The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest (rojo) del benceno en fase gaseosa (Capalbo y cols., 2016).	41

Figura 10. Espectro UV teórico obtenido mediante el funcional b3lyp y la base cc-pvdz (azul) y experimental tomado de The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest (rojo) del benceno en fase gaseosa (Capalbo y cols.,2016).	41
Figura 11. Espectro UV teórico obtenido mediante el funcional b3lyp y la base aug-cc-pvdz (azul) y experimental tomado de The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest (rojo) del benceno en fase gaseosa (Capalbo y cols.,2016.	42
Figura 12. Espectro UV teórico obtenido mediante el funcional b3lyp y la base aug-cc-pvtz (azul) y experimental tomado de The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest (rojo) del benceno en fase gaseosa (Capalbo y cols.,2016.	42
Figura 13. Densidad de flujo a los tiempos 0.4, 0.5, 0.6 y 0.7 fs de la molécula de benceno en la configuración de equilibrio $R=1.4 \text{ \AA}$, cuando el campo eléctrico de la radiación está polarizado en x.	44
Figura 14. Densidad de flujo a los tiempos 0.4, 0.5, 0.6 y 0.7 fs de la molécula de benceno en la configuración de equilibrio $R=1.4 \text{ \AA}$, cuando el campo eléctrico de la radiación está polarizado en y.	44
Figura 15. Curvas de energía potencial, obtenidas de la aproximación del oscilador armónico, de los estados basal y excitado con sus respectivas funciones nucleares.	45
Figura 16. Curvas de energía potencial, obtenidas de la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham (DFT) para el movimiento electrónico usando NWChem.	46
Figura 17. Densidad de flujo a los tiempos 4, 5, 6 y 7 fs de la molécula de benceno cuando se encuentra en el modo vibracional totalmente simétrico A_{1g} y el campo eléctrico de la radiación está polarizado en x.	47

- Figura 18. Densidad de flujo a los tiempos 4, 5, 6 y 7 fs de la molécula de benceno cuando se encuentra en el modo vibracional totalmente simétrico A_{1g} y el campo eléctrico de la radiación está polarizado en y. 47
- Figura 19. Densidad de flujo a los tiempos 1, 10, 20 y 50 fs de la molécula de benceno en la configuración de equilibrio $R=1.4 \text{ \AA}$, cuando el campo eléctrico de la radiación está polarizado en x. 48
- Figura 20. Densidad de flujo a los tiempos 1, 10, 20 y 50 fs de la molécula de benceno en la configuración de equilibrio $R=1.4 \text{ \AA}$, cuando el campo eléctrico de la radiación está polarizado en y. 48
- Figura 21. Densidad de flujo a los tiempos 1, 10, 20 y 50 fs de la molécula de benceno cuando se encuentra en el modo vibracional totalmente simétrico A_{1g} y el campo eléctrico de la radiación está polarizado en x. 49
- Figura 22. Densidad de flujo a los tiempos 1, 10, 20 y 50 fs de la molécula de benceno cuando se encuentra en el modo vibracional totalmente simétrico A_{1g} y el campo eléctrico de la radiación está polarizado en y. 49

Lista de Apéndices

Apéndice A. c6h6.ref	56
Apéndice B. extcoeff.f	58
Apéndice C. script-dft-c6h6.sh	60
Apéndice D. c6h6-b3lyp-aug-cc-pvdz.log	62
Apéndice E. c6h6POT.nw	64
Apéndice F. flux.F	69
Apéndice G. fluxRfix.f	75
Apéndice H. scriptFINAL.sh	81
Apéndice I. scriptRfix.sh	85
Apéndice J. fluxInteg.f	86
Apéndice K. scriptTIME.sh	92

RESUMEN

TÍTULO: Estudio de la Fotodinámica $\pi \rightarrow \pi^*$ del Benceno

AUTOR: Motta Villarreal, Daniela **

PALABRAS CLAVES: Benceno, densidad de flujo, TDDFT.

DESCRIPCIÓN: Dada su simplicidad, estabilidad y gran cantidad de investigaciones realizadas, el sistema aromático de referencia utilizado para la comprensión de una amplia variedad de compuestos conjugados presentes en la naturaleza, es el llamado anillo de benceno. Es a partir del análisis de su estructura electrónica que se ha logrado dar explicación a la estructura, estabilidad, reactividad y demás propiedades de los sistemas moleculares. Sin embargo, las propiedades de dicho anillo suelen verse afectadas por distorsiones moleculares como las generadas por los movimientos vibracionales del mismo. De esta manera, entender el efecto de estas distorsiones sobre la configuración electrónica del benceno resulta un tema de suma importancia para una mayor comprensión de los mecanismos de reacción molecular. En este trabajo se estudió, de manera computacional, el efecto del modo vibracional totalmente simétrico A_{1g} del benceno sobre el cambio en la configuración electrónica del anillo cuando este absorbe radiación electromagnética de $\lambda=178$ nm (longitud de onda donde la molécula presenta su mayor absortividad molar e involucra transición de electrones entre orbitales π), mediante el cálculo de la densidad de flujo $\mathbf{j}$ del sistema (observable susceptible a tales cambios nucleares que permite conocer el movimiento de las partículas en un determinado sistema), a partir de la teoría del funcional de densidad dependiente del tiempo (TDDFT) junto con el funcional b3lyp y la base aug-cc-pvdz. Los principales resultados muestran que este modo vibracional no genera un efecto significativo sobre el cambio en la configuración electrónica del benceno dada la baja amplitud del movimiento vibracional encontrado del modo estudiado. Los resultados aquí reportados, resultan relevantes para un mejor entendimiento de futuros experimentos donde se busca medir la densidad de flujo electrónica, tal como se reporta en el reciente trabajo publicado este año en la revista Physical Review Letters (Probing Electronic Fluxes via Time-Resolved X-Ray Scattering), el cual emplea justamente la molécula de benceno como sistema de prueba.

* Proyecto de investigación

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director Ph. D. Jhon Fredy Pérez Torres.

ABSTRACT**TITLE:** Study of $\pi \rightarrow \pi^*$ Benzene Photodynamic**AUTHOR:** Motta Villarreal, Daniela ****KEYWORDS:** Benzene, flux density, TDDFT.

DESCRIPTION: Given its simplicity, stability, and a large amount of research carried out, the aromatic reference system used to understand a wide variety of conjugated compounds present in nature is the so-called benzene ring. It is from the analysis of its electronic structure that it has been possible to explain the structure, stability, reactivity, and other molecular system properties. However, these properties are usually affected by molecular distortions such as those generated by their vibrational movements. In this way, understanding the effect of these distortions on the benzene electronic configuration, is a matter of great importance for a better comprehension of the molecular reaction mechanisms. In this work we studied, computationally, the effect of the fully symmetric A_{1g} vibrational benzene mode on the electronic ring configuration change, when it absorbs electromagnetic radiation of $\lambda=178$ nm (wavelength where the molecule exhibits its highest molecular absorptivity and involves electron transitions between π orbitals), from the flux density $\mathbf{j}$ calculation (a susceptible observable to such nuclear changes that allows to know the particles movements in a certain system), by the time-dependent density functional theory (TDDFT) together with the b3lyb functional and the aug-cc-pvdz base. The main results show that this vibrational mode does not generate a significant effect on the benzene electronic configuration change, given the low vibrational movement amplitude found in the studied mode. The results reported here, are relevant for future experiments where the electronic flux density measure is sought, as reported in the paper published this year at Physical Review Letter journal (Probing Electronic Fluxes via Time-Resolved X-Ray Scattering), which uses the benzene molecule as a test system.

* Investigation Project.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Advisors: Ph. D. Jhon Fredy Pérez Torres.

Introducción

Los conceptos de localización/deslocalización electrónica que surgen del análisis de la estructura electrónica del benceno, resultan de suma importancia no solo para la comprensión de la estructura de las moléculas aromáticas, sino también para la explicación de una serie de fenómenos químicos tales como conjugación, hiperconjugación y aromaticidad, que permiten inferir sobre la estabilidad, reactividad y demás propiedades de los sistemas moleculares (Poater, Duran, Sola, y Silvi, 2005).

Dado que tales fenómenos de deslocalización resultan explicables solo a partir de la teoría cuántica, es mediante el cálculo teórico de los orbitales moleculares de una molécula que se realiza la obtención de valores como densidad de probabilidad ρ y densidad de flujo $\mathbf{j}$, observables que permiten generar una representación visual de la posición y el movimiento de las partículas en un determinado sistema, respectivamente (Rumyantsev y Kunavin, 2017). Sin embargo, el análisis de la densidad de flujo ha sido olvidado durante estos estudios, siendo la densidad de probabilidad el valor más utilizado para el estudio y la explicación de conceptos como estructura electrónica de átomos y moléculas, deslocalización electrónica, ataques nucleofílicos, electrofílicos, estados de transición y en general, mecanismos de reacción en la química de una manera sencilla y completa (Shusterman y Shusterman, 1997).

Aunque no se tiene en cuenta, las propiedades del benceno podrían verse afectadas por distorsiones moleculares como las debidas a los movimientos vibracionales del mismo. De esta manera, entender cómo la estructura electrónica del benceno se afecta ante este tipo de distorsiones, mediante el análisis de la densidad de flujo del sistema, ayudará a comprender los cambios en la corriente electrónica del anillo, un tema de suma importancia en la química teórica para una mayor comprensión de los mecanismos de reacción moleculares.

En este trabajo, se estudió, de manera computacional, el efecto que tiene el modo vibracional totalmente simétrico A_{1g} sobre el cambio en la configuración electrónica del benceno cuando este absorbe radiación electromagnética de longitud de onda $\lambda=178$ nm, mediante el cálculo de la densidad de flujo $\mathbf{j}$ para dos enfoques diferentes: cuando la molécula se encuentra en una configuración de equilibrio fija y cuando se acopla a la misma el modo vibracional de interés, con el fin de valorar el efecto del movimiento nuclear sobre la distribución electrónica. Los principales resultados muestran que este modo vibracional no genera un efecto significativo sobre el cambio en la estructura electrónica de esta molécula dada la baja amplitud de la vibración del modo vibracional encontrado.

1. Hipótesis

Mediante la densidad de flujo $\mathbf{j}$, es posible determinar la incidencia del modo de vibración A_{1g} sobre la estructura electrónica del benceno cuando este se excita con radiación electromagnética de $\lambda=178$ nm.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Estudiar la deslocalización electrónica del benceno cuando se excita con una longitud de onda de $\lambda=178$ nm.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Calcular los orbitales moleculares del benceno para distintas posiciones nucleares.
- ✓ Determinar la densidad de probabilidad ρ y la densidad de flujo $\mathbf{j}$ para los electrones del benceno cuando el mismo se excita con una radiación de longitud de onda de $\lambda=178$ nm.
- ✓ Analizar el cambio en los valores de ρ y $\mathbf{j}$ a partir de la inclusión del movimiento nuclear del modo vibracional A_{1g} .

3. Marco teórico

A continuación, se muestra la información de referencia recopilada para el análisis de los resultados obtenidos en el presente trabajo de grado. En primer lugar, se hace una descripción de la teoría en cuanto a la estructura electrónica del benceno y la formación de los orbitales moleculares π del sistema. Se continúa con la descripción de la simetría de dichos orbitales moleculares así como de la simetría de los estados electrónicamente excitados que generan las transiciones electrónicas en el

benceno. Seguidamente, se reporta la teoría en cuanto a la espectroscopía electrónica UV de este sistema y las transiciones observadas en un espectro UV. Seguido, se muestra el formalismo matemático de los observables densidad de probabilidad ρ y densidad de flujo $\mathbf{j}$ estudiados. Finalmente, se enuncia la teoría de la densidad de flujo $\mathbf{j}$ y las investigaciones hechas en cuanto a la dinámica electrónica en moléculas mediante el uso de pulsos láser UV/Vis. Adicionalmente, se muestra la teoría sobre los programas utilizados para el cálculo computacional de las densidades de flujo en el benceno: el programa de estructura electrónica NWChem y del lenguaje de programación FORTRAN, así como del método teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT), el funcional b3lyp y las bases 6-31G, cc-pvdz y aug-cc-pvdz utilizados en el estudio.

3.1. Estructura del Benceno. Orbitales Moleculares π (pi MO's)

La estructura del benceno consiste en un anillo plano formado por seis átomos de carbono, con hibridación sp^2 , unidos entre sí a través de enlaces σ (sigma) Csp^2-Csp^2 y con cada carbono unido además a un átomo de hidrógeno mediante enlaces σ Csp^2-H1s (Ouellette y Rawn, 2015). Debido al tipo de hibridación que presentan los carbonos, esta configuración deja a cada uno de ellos con un orbital p perpendicular al plano de la molécula y con un electrón en cada orbital. El solapamiento de los orbitales p de los carbonos adyacentes genera un círculo de densidad electrónica π por encima y por debajo del plano del anillo debido a la deslocalización de los seis electrones a lo largo de la molécula (Mineo, Lin, y Fujimura, 2014). Dicha deslocalización electrónica en los orbitales π del anillo se ha asociado históricamente al término de aromaticidad del benceno, una propiedad que le confiere a la molécula su gran estabilidad. La Figura 1, muestra la estructura de la molécula de benceno (Hepworth, Waring, Waring, y Waring, 2002).

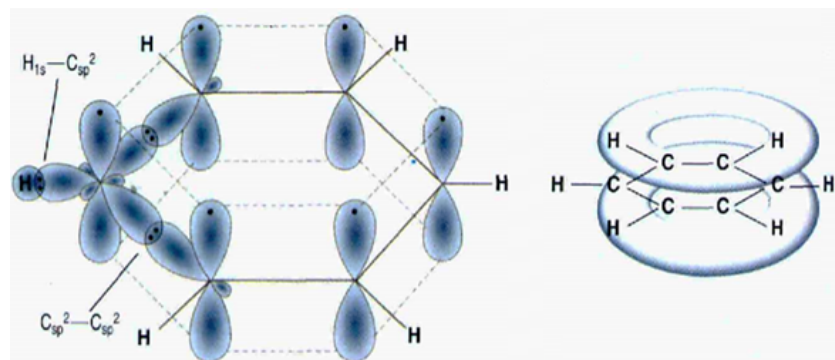


Figura 1. Enlaces Csp^2-Csp^2 y Csp^2-H1s de los orbitales híbridos sp^2 de los carbonos. Solapamiento de los orbitales p (por convención los orbitales $2p_z$) de los carbonos (Hepworth, Waring, Waring y Waring, 2002).

Este solapamiento genera seis orbitales moleculares π (3 orbitales moleculares enlazantes y 3 orbitales moleculares antienlazantes) a partir de una combinación lineal entre los seis orbitales atómicos $2p_z$ del benceno, considerando la molécula en el plano xy .

Los 42 electrones del sistema (36 electrones de los 6 carbonos y 6 electrones de los 6 hidrógenos), se encuentran distribuidos en una serie de orbitales conocidos con el nombre de orbitales moleculares. Una base mínima de cálculo (1 orbital tipo s para representar los H, 2 orbitales tipo s y 3 orbitales tipo p para representar los C), permite la determinación de 36 orbitales moleculares en el benceno, de los cuales 21 de ellos se encuentran ocupados (2 electrones apareados, es decir con espín opuesto, en cada orbital), mientras que los 15 restantes son clasificados como orbitales virtuales (orbitales vacíos) (Ligabue, Soncini, y Lazzeretti, 2002). De los 21 orbitales moleculares ocupados, los orbitales 19, 20 y 21 son orbitales moleculares π . La Figura 2, muestra el ordenamiento de estos orbitales según la energía (a partir del cual se obtiene la numeración indicada), además de la degeneración existente entre los orbitales 20 y 21.

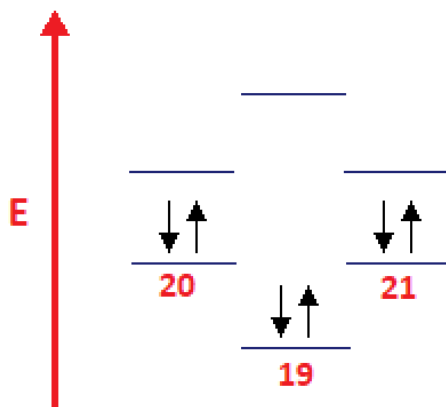


Figura 2. Diagrama de Energía de los Orbitales Moleculares π del benceno. Representación del sistema en el estado basal.

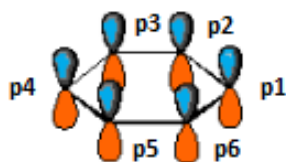
3.2. Simetría de los Orbitales Moleculares del Benceno

La simetría de los orbitales moleculares (OM) de una molécula corresponde a las representaciones irreducibles (ir. reps.) del grupo puntual al que esta pertenece y pueden ser encontradas tanto con el método de Hückel como con el método del operador de proyección.

Para encontrar tales simetrías, se considera el efecto de cada una de las operaciones de simetría del grupo puntual al que pertenece el sistema, sobre un orbital atómico (AO) dado; es decir, se construye una tabla con todas las operaciones de simetría del grupo puntual correspondiente y en ella se escriben los orbitales atómicos que estas operaciones generan sobre un orbital atómico seleccionado (junto con signos mas y menos según si la operación conserva el AO o cambia su signo, respectivamente). Por último, los orbitales atómicos obtenidos se multiplican por cada una de las ir. reps. de la representación reducible de los orbitales moleculares y se obtiene un patrón de simetría del OM (Ligabue y cols., 2002).

En el caso del benceno, la representación reducible de los orbitales moleculares π se describe como una combinación lineal de las ir. reps. A_{2u} , E_{1g} , E_{2u} y B_{2g} obtenidas de aplicar las 24 operaciones

de simetría del grupo puntual D_{6h} , correspondiente al grupo puntual al que pertenece la molécula, sobre los 6 orbitales atómicos $2p_z$ de cada uno de los átomos de carbono de esta y multiplicar, posteriormente, por cada una de las ir. reps. de dicho grupo puntual, encontrando aquellas diferentes de cero. A continuación, se muestra la representación de esta operación:



D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
Γ_π	6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	2

$$A_{2u} = 1/24[(1*6*1) + (3*-2*-1) + (1*6*-1) + (3*2*1)] = 1$$

$$E_{2u} = 1/24[(1*6*2) + (3*-2*0) + (1*6*-2) + (3*2*0)] = 1$$

$$B_{2g} = 1/24[(1*6*1) + (3*-2*-1) + (1*6*-1) + (3*2*1)] = 1$$

$$E_{1g} = 1/24[(1*6*2) + (3*-2*0) + (1*6*-2) + (3*2*0)] = 1$$

Por lo cual:

$$\Gamma_\pi = A_{2u} + E_{2u} + B_{2g} + E_{1g}$$

Finalmente, la multiplicación por las ir. reps. encontradas con anterioridad, a los OA obtenidos de aplicar las 24 operaciones de simetría sobre el orbital atómico P_1 , genera los siguientes patrones de simetría:

D_{6h}	E	C_6	C_6^{-1}	C_3	C_3^{-1}	C_2	C_2'	C_2'	C_2'	C_2''	C_2''	C_2''
P_1	P_1	P_2	P_6	P_3	P_5	P_4	$-P_1$	$-P_5$	$-P_3$	$-P_2$	P_4	$-P_6$

i	S_3	S_3^{-1}	S_6	S_6^{-1}	σ_h	σ_d	σ_d	σ_d	σ_v	σ_v	σ_v
$-P_4$	$-P_3$	$-P_5$	$-P_2$	$-P_6$	$-P_1$	P_2	P_4	P_6	P_1	P_3	P_5

$$A_{2u} = P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + P_6$$

$$E_{1g} = 2P_1 + P_2 - P_3 - 2P_4 - P_5 + P_6$$

$$E_{1g} = P_1 - P_2 - 2P_3 - P_4 + P_5 + 2P_6$$

$$E_{2u} = 2P_1 - P_2 - P_3 + 2P_4 - P_5 - P_6$$

$$E_{2u} = P_1 - P_2 + P_4 - P_5$$

$$B_{2g} = P_1 - P_2 + P_3 - P_4 + P_5 - P_6$$

De esta manera, se tiene que los OM ocupados se etiquetan como a_{2u} y e_{1g} , mientras que los virtuales son designados como e_{2u} y b_{2u} , como se muestra en la siguiente Figura 3 (Hargittai y Hargittai, 2009).

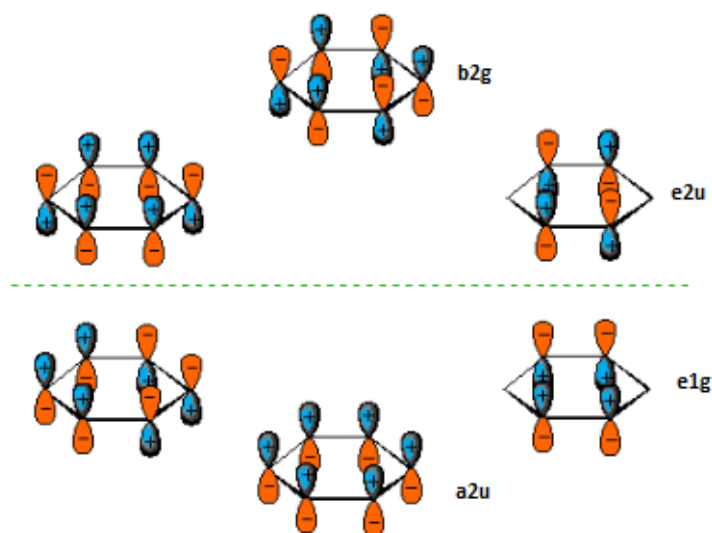


Figura 3. Simetría de los Orbitales Moleculares π del benceno (Hargittai y Hargittai, 2009).

3.3. Simetría de Estados Electrónicos del Benceno (Símbolo de Mulliken)

El estado electrónico de una configuración electrónica específica de un sistema, está dado por el llamado símbolo de Mulliken: una letra mayúscula que designa la simetría del estado, con un superíndice a la izquierda del mismo que indica el valor del estado de espín total: singlete ($1=2 \times 0 + 1$) o triplete ($3=2 \times 1 + 1$), según si el sistema es de capa cerrada o abierta, respectivamente.

Dicho símbolo se encuentra a partir del producto directo de las simetrías de los orbitales ocupados que describen la configuración del estado electrónico, teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli. La Figura 4, muestra el estado basal y excitado del benceno.

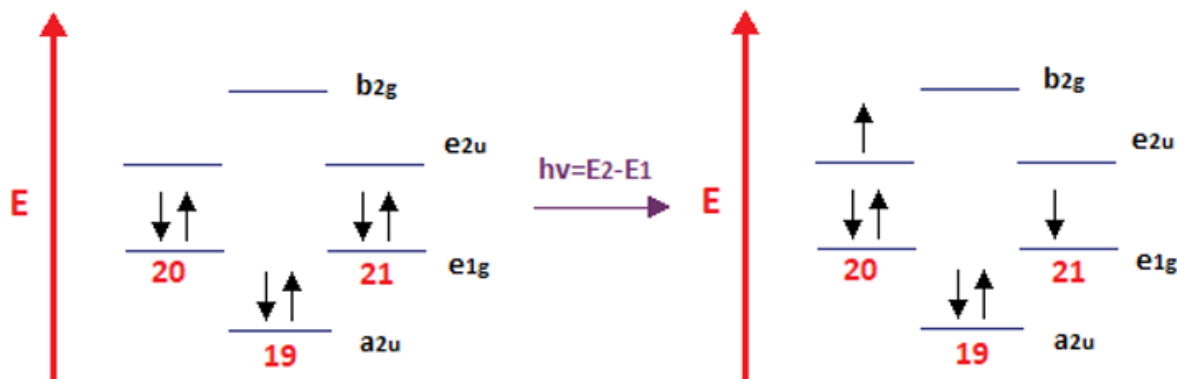


Figura 4. Diagrama de Energía de los Orbitales Moleculares π del benceno. Representación de los electrones en su estado basal (izquierda) y excitado (derecha).

En el caso del benceno, el producto directo de los orbitales moleculares ocupados que conforman la configuración del estado basal $a_{2u}^2 e_{1g}^4$ genera un estado singlete totalmente simétrico cuyo término de Mulliken es $^1A_{1g}$, mientras que el producto directo de los orbitales moleculares ocupados que conforman la configuración del estado excitado $e_{1g}^3 e_{2u}^1$, resultante de la transición de uno de los electrones de los orbitales moleculares ocupados doblemente degenerados (HOMO) a uno de los orbitales moleculares virtuales doblemente degenerados (LUMO) mediante un fotón de $\lambda=178$ nm, genera los estados electrónicamente excitados singlete y triplete cuyos términos de Mulliken corresponden a: ($^1B_{2u}$, $^1B_{1u}$ y $^1E_{1u}$) y ($^3B_{2u}$, $^3B_{1u}$ y $^3E_{1u}$), respectivamente (Gellini y Salvi, 2010).

3.4. Espectroscopía Electrónica UV. Reglas de selección de las transiciones

Las transiciones electrónicas entre los estados basal y excitados están permitidas o prohibidas tanto por espín como por simetría. De esta manera, a partir de los símbolos de simetría de los estados electrónicos, podemos considerar las reglas de selección para dichas transiciones.

La transición del estado inicial i al estado final f está permitida si la integral $\langle \psi_i | \hat{O} | \psi_f \rangle$ (es decir, el triple producto directo $\Gamma_i \times \Gamma_{\hat{O}} \times \Gamma_f$) es diferente de cero, donde $\hat{O}$ es el operador: $\hat{\mu}$ (operador de momento dipolar correspondiente a las ir. reps. que contienen las coordenadas cartesianas x,y,z de la tabla de caracteres del grupo puntual del sistema) para transiciones electrónicas dipolares E_1 , $\hat{\Theta}$ (operador de momento cuadrupolar correspondiente a las ir. reps. de los productos y cuadrados de las coordenadas yz, z^2 , $x^2 - y^2$, etc) para transiciones electrónicas cuadrupolares E_2 ó $\hat{L}$ (operador de momento angular correspondiente a las ir. reps. de las rotaciones Rx,Ry y Rz) para transiciones magnéticas dipolares M_1 y las funciones de onda ψ_i y ψ_f son las funciones de estado que pueden ser expresadas como determinantes de Slater o combinaciones lineales de las mismas (McHale, 2017).

Debido a que el estado basal del benceno corresponde a un estado singlete $^1A_{1g}$ las transiciones permitidas por espín se dan hacia los estados electrónicamente excitados singletes $^1B_{2u}$, $^1B_{1u}$ y $^1E_{1u}$. De estas posibles transiciones, sólo está permitida por simetría la transición hacia el estado excitado $^1E_{1u}$, correspondiente a la banda de mayor absorción que se obtiene alrededor de los 178 nm de longitud de onda en un espectro UV del benceno. Sin embargo, aunque las transiciones hacia los estados excitados $^1B_{2u}$ y $^1B_{1u}$ están prohibidas, estas aparecen en el espectro UV debido a que se encuentran permitidas por modos normales de vibración no totalmente simétricos por lo que la intensidad de sus bandas resulta menor. Las anteriores transiciones $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$, $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$ y $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ son conocidas también como transiciones desde el estado basal S_0 hacia los estados electrónicamente excitados S_1 , S_2 y S_3 , respectivamente. La Figura 5, muestra esta representación (Harris y Bertolucci, 1989).

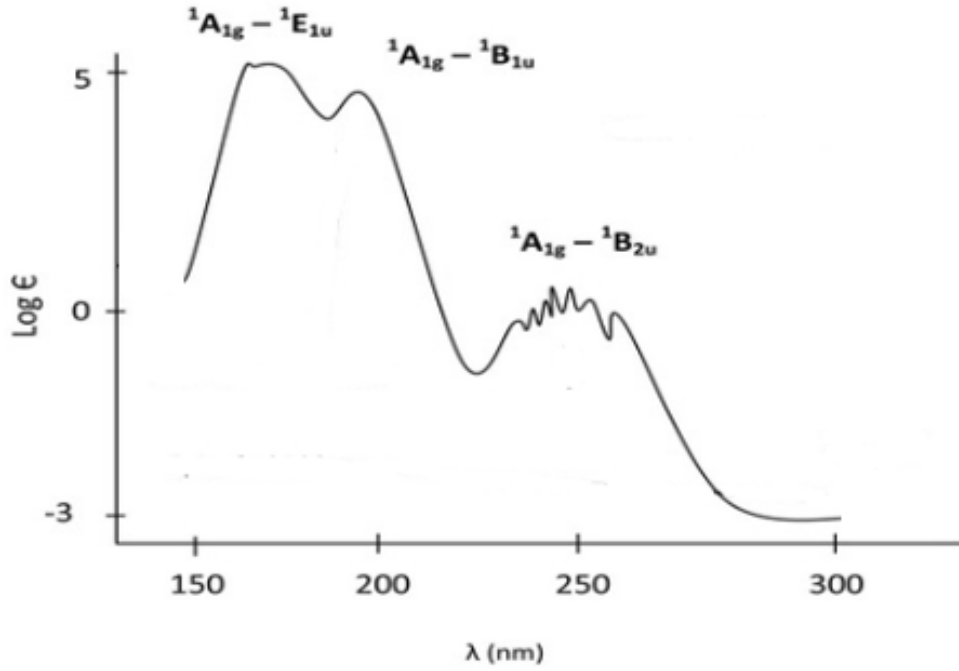


Figura 5. Espectro UV del Benceno en fase gaseosa. Términos de Mulliken de las transiciones para cada banda (Harris y Bertolucci, 1989).

En este caso, el estudio de la fotodinámica del benceno está enfocado en la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ ($^1A_{1g} - ^1E_{1u}$) que se da a una $\lambda=178$ nm ya que corresponde a la transición de mayor absorptividad molar y que involucra la transición de electrones entre orbitales π .

3.5. Formalismo Matemático. Densidad de probabilidad ρ y de flujo $\mathbf{j}$

El estado electrónico final del benceno cuando se excita con una $\lambda=178$ nm se describe como una superposición del estado basal $\Psi_0(\mathbf{q})$ y el estado excitado $\Psi_1(\mathbf{q})$ del sistema, donde $\mathbf{q}$ representa las coordenadas espaciales $\mathbf{r}_i$ y de espín σ_i de los 42 electrones. Las funciones de onda multielectrónicas $\Psi_0(\mathbf{q})$ y $\Psi_1(\mathbf{q})$ resultan de la solución numérica de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el movimiento electrónico:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{42} \nabla_i^2 + \sum_{i < j}^{42} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^{12} \sum_{i=1}^{42} \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} \right] \Psi_n(\mathbf{q}) = E_n \Psi_n(\mathbf{q}) \quad (1)$$

Aunque las funciones de onda de los estados basal $\Psi_0(\mathbf{q})$ y excitado $\Psi_1(\mathbf{q})$ de la molécula de benceno no dependen del tiempo, la transición de un electrón a un orbital superior genera una deslocalización de la carga del sistema que ahora depende del tiempo y que se expresa matemáticamente como una combinación lineal de las funciones $\Psi_0(\mathbf{q})$ y $\Psi_1(\mathbf{q})$ según:

$$\Phi(\mathbf{q}, t) = c_0 \Psi_0(\mathbf{q}) e^{-iE_0 t/\hbar} + c_1 \Psi_1(\mathbf{q}) e^{-iE_1 t/\hbar}. \quad (2)$$

A partir del vector estado Φ , el cual depende del tiempo, se puede calcular la densidad de probabilidad o densidad de carga ρ y el flujo de densidad de probabilidad $\mathbf{j}$ como (Hermann, Paulus, Pérez-Torres, y Pohl, 2014):

$$\rho(\mathbf{r}, t) = c_0^2 \sum_{a=1}^{21} |\psi_a^0(\mathbf{r})|^2 + c_1^2 \sum_{a=1}^{21} |\psi_a^1(\mathbf{r})|^2 + 2c_0 c_1 \psi_{e_{1g}}(\mathbf{r}) \psi_{e_{2u}}(\mathbf{r}) \cos((E_1 - E_0)t/\hbar) \quad (3)$$

y

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{m_e} c_0 c_1 [\psi_{e_{1g}}(\mathbf{r}) \nabla \psi_{e_{2u}}(\mathbf{r}) - \psi_{e_{2u}}(\mathbf{r}) \nabla \psi_{e_{1g}}(\mathbf{r})] \sin((E_1 - E_0)t/\hbar) \quad (4)$$

respectivamente. Las funciones $\psi_a^0(\mathbf{r})$ y $\psi_a^1(\mathbf{r})$ corresponden a los orbitales moleculares ocupados del estado Ψ_0 y Ψ_1 respectivamente, mientras que $\psi_{e_{1g}}(\mathbf{r})$ y $\psi_{e_{2u}}(\mathbf{r})$ corresponden a los orbitales moleculares involucrados en la transición $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$ (Nafie, 1997).

En el caso del acoplamiento del modo vibracional totalmente simétrico A_{1g} a la molécula de benceno, la densidad de flujo se describe como un flujo integrado j_e cuya expresión matemática se denota como:

$$\mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t) = \sum_v c_0 c_v \int \chi_0^{S_0}(R) j(r, R) \chi_v^{S_3}(R) dR \sin((E_1 - E_0)t/\hbar) \quad (5)$$

Donde c_0 y c_v corresponden a los coeficientes de las funciones nucleares de los estados basal y excitado, respectivamente; $\chi_0^{S_0}(R)$ a la función nuclear χ_0 del estado basal S_0 , $\chi_v^{S_3}(R)$ a cada una

de las funciones nucleares χ_v de los niveles vibracionales $v=0,1,2,3,\dots,n$, del estado excitado S_3 y $j(r,R)$ a la densidad de flujo para cada uno de los valores R que representan el modo vibracional totalmente simétrico. En la aproximación armónica, las funciones nucleares $\chi_0^{S_0}(R)$ y $\chi_v^{S_3}(R)$ se expresan como:

$$\chi_0^{S_0}(x) = N_v(a)H_v(ax)e^{-ax^2/2} \quad (6)$$

y

$$\chi_v^{S_3}(x) = N_v(a)H_v(ax)e^{-ax^2/2} \quad (7)$$

y los coeficientes c_v , como:

$$c_v = \int \chi_0^{S_0}(R)\chi_v^{S_3}(R)dR \quad (8)$$

Donde $N_v(a)$, $H_v(ax)$ y $e^{-ax^2/2}$ corresponden a la constante de normalización, el polinomio de Hermite y la función gaussiana que describen la función nuclear y que dependen de un valor α obtenido de la siguiente manera:

Sabiendo que α , ω y las energías de cada estado vibracional E_n se describen como:

$$\alpha = \left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/4} \quad (9)$$

$$\omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \quad (10)$$

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (11)$$

respectivamente. Y sabiendo que ω está relacionada con el número de onda $\bar{\nu}$ del modo de vibración de la molécula, en este caso el A_{1g} , como:

$$E_1 - E_0 = \hbar\omega \left(1 + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega \left(0 + \frac{1}{2}\right) = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (12)$$

$$\hbar\omega = hc\bar{\nu} \quad (13)$$

$$\hbar\omega = 2\pi\hbar c\bar{\nu} \quad (14)$$

$$\omega = 2\pi c\bar{\nu} \quad (15)$$

Y adicionalmente, sabiendo que α y ω están relacionados mediante la masa m y la curvatura del potencial k , despejamos de ω la masa para reemplazarla en α y dejar esta última en función de k , así:

$$m = \left(\frac{k}{\omega^2}\right) \quad (16)$$

$$\alpha = \left(\frac{k^2}{\hbar^2\omega^2}\right)^{1/4} = \left(\frac{k}{\hbar\omega}\right)^{1/2} \quad (17)$$

Finalmente, reemplazamos la expresión de ω antes obtenida en α , tal que:

$$\alpha = \left(\frac{k}{\hbar 2\pi c\bar{\nu}}\right)^{1/2} \quad (18)$$

Con $\bar{\nu}=1013,63\text{cm}^{-1}=5,3621\times 10^{-6}a_0$, la frecuencia del modo vibracional A_{1g} y k la apertura de la curva de energía potencial de los estados electrónicos en la aproximación del oscilador armónico

(Mueller, 2007).

3.6. Antecedentes Históricos

El concepto de deslocalización electrónica surge en la química a causa de los trabajos realizados por Kekulé sobre la teoría estructural del benceno considerado como compuesto de referencia para el estudio de una familia de compuestos conocidos con el nombre de aromáticos (Shaik, Shurki, Danovich, y Hiberty, 2001).

Desde el descubrimiento del benceno en 1825 por Faraday, la determinación de la estructura del compuesto aislado se presentó a la comunidad química, a mediados del siglo XIX, como un “rompecabezas” en la comprensión de la disposición de los átomos en la molécula, debido a la inusual proporción de carbono e hidrógeno que presentaba, y al limitado desarrollo de la teoría estructural de ese entonces. La teoría estructural de Kekulé presentada en 1865 (Kekulé, 1872), postula que existen dos estructuras oscilantes del benceno que distribuyen las cuatro valencias de los carbonos como se muestra en la Figura 6.

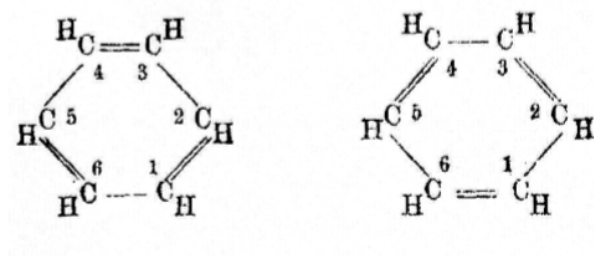


Figura 6. Estructuras moleculares oscilantes del benceno propuestas por Kekulé en 1865. Tomado de Ueber einige Condensationsproducte des aldehyds (Kekulé, 1872).

La estructura electrónica del benceno, como la conocemos hoy en día, esta atribuída a la estructura propuesta en 1899 por Thiele (Brush, 1999) con el término de valencias parciales, como se muestra en la Figura 7.



Figura 7. Estructuras molecular del benceno propuesta por Thiele en 1899 (Shaik, Shurki, Danovich, y Hiberty, 2001).

Luego de varios estudios experimentales en el tema, habían sido publicados unos 1300 artículos relacionados con el benceno, pero aún no se lograba dar explicación a las propiedades de dicha molécula (Saltzman, 1974). Los estudios teóricos de la estructura del benceno, comenzaron a desarrollarse, cuando los diferentes modelos atómicos propuestos por Thomson, Rutherford y Bohr, permitieron a Lewis postular su teoría de enlace en 1916 que también permanecía incompleta (Farré y Lorenzo, 2012). Fue hasta 1920, cuando comenzó a comprenderse el comportamiento y la estabilidad poco usual del benceno gracias al desarrollo de un nuevo campo de la química: la química cuántica. El posterior desarrollo de la mecánica matricial y la mecánica de ondas propuestas por Werner Heisenberg y Erwin Schrödinger, conllevó a la formulación de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. A partir de este entonces, se crearon dos teorías: la teoría de orbital molecular (TOM) y la teoría del enlace de valencia (TEV) introducidas por Erich Hückel y Linus Pauling, con el fin de dar solución a la ecuación de Schrödinger propuesta (Lombardi y Martínez González, 2012). Para el año de 1950, la teoría de orbitales moleculares se convirtió en una teoría rigurosa, debido a la definición de los orbitales moleculares como funciones de onda del campo autoconsistente del Hamiltoniano (Hall, 1950). Dicho enfoque se conoce como método de Hartree-Fock, que inició para cálculos sobre átomos. De esta manera, los cálculos sobre moléculas, se basaron en la expansión de los orbitales moleculares a partir de un conjunto base de orbitales atómicos, que conllevó a las ecuaciones de Roothaan. Finalmente, esto condujo al desarrollo de numerosos métodos de química cuántica *ab initio* (cálculos que solo tienen en cuenta la masa del

electrón (m_e), la carga eléctrica (e), la constante de Planck (h), la constante de estructura fina (α), junto con la ecuación de Schrödinger como punto de partida), que, junto con la formulación de la hidrodinámica de la mecánica cuántica (Wilhelm, 1970), permitieron el estudio y la comprensión de conceptos tales como densidad de probabilidad ρ y densidad de corriente de probabilidad $\mathbf{j}$; propiedades fundamentales de las moléculas que condujeron a un mejor conocimiento y un mayor avance de la química orgánica (Gershoni-Poranne y Stanger, 2015).

3.7. Densidad de flujo $\mathbf{j}$

La representación visual más común de los electrones en las moléculas se obtiene mediante el valor de densidad de probabilidad ρ (el cuadrado de la función de onda electrónica), una propiedad que ha sido de gran utilidad en la orgánica para el estudio y la explicación de conceptos como deslocalización electrónica, ataques nucleofílicos, electrofílicos y en general, mecanismos de reacción en la química.

Tanto para las transiciones electrónicas como vibracionales, es posible representar los cambios de dicha densidad electrónica en términos de la diferencia de unos mapas de probabilidad. Sin embargo, dichos mapas otorgan sólo una imagen estática de la densidad (un campo escalar que indica el aumento o disminución de la densidad electrónica). Una segunda función de densidad fundamental conocida como densidad de flujo $\mathbf{j}$, proporciona una perspectiva más clara sobre los movimientos de los electrones durante el proceso de transición (un campo vectorial que proporciona un mapa detallado del flujo de densidad electrónica para la transición) (Freedman, Gao, Shih, y Nafie, 1998).

De esta manera, cuando se dan transiciones electrónicas en el benceno, se generan cambios en la densidad de electrones y se crea un flujo de corriente eléctrica en el anillo, por lo que el valor de la densidad de flujo $\mathbf{j}$ es distinto de cero; en comparación al flujo electrónico igual a cero cuando

se describe el estado electrónico basal de la molécula en la aproximación de Born-Oppenheimer (BOA), debido al estado estacionario en el que se encuentran los electrones en este caso (Diestler y cols., 2013).

Dado que la mayoría de estudios de la mecánica cuántica están enfocados en los estados estacionarios de los sistemas moleculares, se ha dejado de lado el término de densidad de flujo, en sistemas como el anillo de benceno (Nafie, 1997). Es por ello que en este caso, se estudió la densidad de flujo $\mathbf{j}$ en la molécula de benceno excitada, dada la importancia de la visualización de dicho flujo electrónico en la generación de una nueva visión de la naturaleza de la excitación electrónica.

3.8. Pulsos láser UV/Vis. Estudios recientes de dinámica electrónica molecular

Los primeros estudios sobre la deslocalización electrónica, para compuestos cíclicos conjugados, se basaron en los cálculos sobre las propiedades magnéticas de los mismos, mediante el uso de los métodos *ab initio*. Dichos estudios, abordaban el efecto sobre la deslocalización electrónica resultante de la aplicación de un campo magnético perpendicular al plano de la molécula de benceno y las propiedades eran explicadas con base en la densidad de flujo del anillo magnético; un término derivado por Larmor del movimiento de precesión que sufren los electrones π del benceno bajo la aplicación de un campo externo (Gomes, 1983).

En 1981, Lazzeretty y colaboradores, publican los resultados de los cálculos *ab initio*, dentro de la aproximación de Hartree-Fock acoplada, suponiendo un conjunto básico de 198 orbitales tipo gaussiano, de las corrientes de anillo inducidas por campos magnéticos uniformes aplicados al benceno, encontrando que se producen circulaciones localizadas intensas sobre los núcleos de carbono y los enlaces carbono-carbono (Lazzeretti, Rossi, y Zanasi, 1982), como se muestra en la Figura 8 (Sundholm, Fliegl, y Berger, 2016).

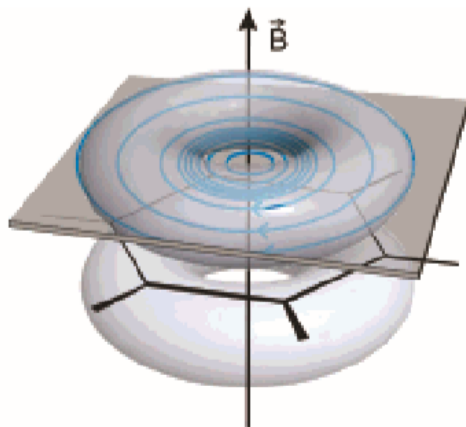


Figura 8. Corrientes de anillo (círculos azules) en el plano xy de la molécula de benceno resultantes de la aplicación de un campo magnético perpendicular al plano (Sundholm, Fliegl, y Berger, 1026).

Durante las últimas dos décadas, los avances en la tecnología láser han generado pulsos UV/Vis de escalas en attosegundos, que permiten la investigación de la dinámica electrónica en moléculas (Lara-Astiaso, Palacios, Decleva, Tavernelli, y Martín, 2017) denominada, migración de carga ultra rápida, un concepto que fue introducido por Cederbaum y Zobeley a finales de los noventa (Cederbaum y Zobeley, 1999) y que involucra un movimiento nuclear.

Existen numerosos estudios teóricos, en la generación de corrientes de anillo en moléculas cíclicas aromáticas excitadas por pulsos UV/Vis ultra rápidos. Dentro de ellos, se destaca el estudio de Nobusada y Yabana, quienes presentaron el efecto de pulsos láser polarizados circularmente, sobre la corriente fotoeléctrica de benceno, con simetría D_{6h} , en el enfoque funcional de densidad dependiente del tiempo (Nobusada y Yabana, 2007). Más recientemente, Hermann Gunter y colaboradores, estudiaron la densidad de la deslocalización electrónica del benceno a través del estudio del flujo electrónico angular de la molécula (Hermann y cols., 2016), considerando los núcleos como entidades fijas.

3.9. Cálculo de las densidades de flujo en el benceno

En esta sesión, se muestra la teoría de los programas y herramientas (método, funcional y base) utilizadas para el cálculo de la densidad de flujo en la molécula de benceno.

3.9.1 FORTRAN El IBM Mathematical Formula Translating System (FORTRAN) es un lenguaje de programación utilizado en el cálculo numérico y la computación científica que aparece en 1954 gracias a John Backus, científico computacional estadounidense, como una propuesta de crear un lenguaje de programación cercano a la notación matemática normal.

El primer manual de FORTRAN (McCracken, 1974) se hizo público en 1957 en la Western Joint Computer Conference de Los Angeles. Dentro de las ventajas de FORTRAN se encuentran la generación de programaciones más ágiles al eliminar el número de líneas de código necesarias, además de la introducción del concepto de compilador que permite traducir programas enteros para distintas máquinas, acción que antes se hacía a mano.

A través de los años FORTRAN se siguió mejorando introduciendo nuevas órdenes, comandos y funcionalidades desde 1958 con el nacimiento de FORTRAN II, FORTRAN para IBM 1401 y FORTRAN IV en 1961, hasta 1977 con la creación de FORTRAN 77 seguido de FORTRAN 90, 95, 2003, 2008 y finalmente FORTRAN 2018 (Koelbel, Loveman, Schreiber, Steele Jr, y Zosel, 1994).

3.9.2 NWChem North West computacional Chemistry (NWChem) es un paquete de software de química computacional *ab initio* (cálculos que sólo tienen en cuenta las constantes físicas: masa del electron (m_e), carga eléctrica (e), constante de Planck (h), constante de estructura fina (α), junto con la ecuación de Schrödinger como punto de partida) que incluye tanto química cuántica como dinámica molecular. Fue desarrollado por el grupo de Software de Ciencias Moleculares del programa de Teoría, Modelado y Simulación del Laboratorio de Ciencias Moleculares Ambientales

(Environmental Molecular Sciences Laboratory, EMSL) en el Laboratorio Nacional del Noroeste del Pacífico (Pacific Northwest National Laboratory, PNNL) (Model, s.f.).

NWChem, de libre acceso para la comunidad científica, ofrece una amplia gama de modelamiento molecular que puede ser implementado en las principales plataformas de supercomputación. Proporciona capacidades científicas nuevas y esenciales a sus usuarios en las áreas de cinética y dinámica de las transformaciones químicas, química en interfaces y en fase condensada, entre otros. Una de las capacidades más ampliamente usadas por NWChem se basa en los cálculos de mecánica cuántica en sistemas químicos mediante el uso de la teoría del funcional de densidad (DFT) (Valiev y cols., 2010).

3.9.3 Teoría del funcional de densidad dependiente del tiempo (TDDFT) La teoría del funcional de densidad dependiente del tiempo (TDDFT) es un enfoque teórico al problema cuántico-dinámico de sistemas multielectrónicos que se encuentran bajo potenciales dependientes del tiempo tales como campos eléctricos o magnéticos, usada ampliamente para el cálculo de las energías de excitación del sistema (Burke, Werschnik, y Gross, 2005).

Esta teoría es una extensión de la teoría del funcional de densidad (DFT), utilizada para el cálculo de las propiedades del sistema en el estado basal, de tal manera que usa la mayoría de conceptos de esta, principalmente la idea de Kohn-Sham (Kohn y Sham, 1965), que reemplaza el sistema real de interacción de muchos cuerpos por un sistema no interactivo que reproduce la misma densidad del estado basal del sistema en interacción y que se encuentra bajo un potencial externo efectivo llamado $V_{eff}(r)$, tal que la función de onda está definida como un determinante de Slater de orbitales moleculares que satisface la siguiente ecuación de Kohn-Sham (Ullrich y Yang, 2014):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (19)$$

El principio del DFT consiste en encontrar el potencial efectivo a partir de la densidad de probabilidad del estado basal, puesto que la relación entre los potenciales y dicha densidad es uno a uno según el teorema de Hohenberg-Kohn (Hohenberg y Kohn, 1964). Así, la densidad del sistema de N partículas se describe como la suma de las densidades de una sola partícula según:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \rho_i(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (20)$$

La energía total del sistema se expresa como un funcional de la densidad mediante la siguiente relación:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(r) v_{ext}(r) dr + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (21)$$

Donde v_{ext} , $T_s[\rho]$, $E_H[\rho]$ y $E_{xc}[\rho]$ corresponden al potencial externo que actúa sobre el sistema que interactúa, la energía cinética del sistema sin interacción, la energía de Coulomb electrón-electrón y la energía que contiene las contribuciones de intercambio y correlación, respectivamente, expresadas como:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi_i(r) dr \quad (22)$$

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \sum dr \sum dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (23)$$

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + W[\rho] - E_H[\rho] \quad (24)$$

Donde $T[\rho]$ y $W[\rho]$ hacen referencia a la energía cinética del sistema que interactúa y la suma de las energías $E_H[\rho]$ y $E_{xc}[\rho]$, respectivamente.

Finalmente, las ecuaciones de Kohn-Sham se encuentran variando la expresión de la energía total con respecto a un conjunto de orbitales, para producir el potencial de Kohn-Sham:

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (25)$$

En el caso del TDDFT, teorema base es el llamado teorema de Runge-Gross (Runge y Gross, 1984) (el análogo dependiente del tiempo del teorema de Hohenberg-Kohn), el cual enuncia que para un sistema de N partículas evolucionando desde una función de onda inicial dada existe un mapeo corelacionado entre el potencial en el que evoluciona el sistema y la densidad del mismo (Gross y Kohn, 1990).

En este caso, la aproximación de Runge-Gross considera un sistema de un solo componente en presencia de un campo escalar dependiente del tiempo para el cual el Hamiltoniano se describe como:

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}_{ext}(r) + \hat{W} \quad (26)$$

Donde $\hat{T}$ es el operador de energía cinética, $\hat{V}_{ext}$ el potencial externo, $\hat{W}$ el operador de interacción electrón-electrón, tal que la función de onda del sistema evoluciona de acuerdo a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo bajo una condición inicial:

$$\hat{H}(t)|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle, |\psi(0)\rangle = |\psi\rangle \quad (27)$$

Aquí el problema es encontrar un potencial denotado como $V_s(r, t)$ que genera un Hamiltoniano no interactivo H_s descrito como:

$$\hat{H}_s(t) = \hat{T} + \hat{V}_s(t) \quad (28)$$

El cual determina la función de onda $\Phi(t)$:

$$\hat{H}_s(t)|\Phi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Phi(t)\rangle, |\Phi(0)\rangle = |\Phi\rangle \quad (29)$$

Construida en términos de los N orbitales:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(r,t) \right] \phi_i(r,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi_i(r,t)\rangle, |\phi_i(r,0)\rangle = |\phi_i(r)\rangle \quad (30)$$

Obteniéndose una densidad dependiente del tiempo:

$$\rho_s(r,t) = \sum_{i=1}^N f_i(t) |\phi_i(r,t)|^2 \quad (31)$$

Con $f_i(t)$, el número de ocupación dependiente del tiempo para el orbital i.

Finalmente, el potencial es descrito como:

$$v_s(r,t) = v_{e\mathcal{M}}(r,t) + v_J(r,t) + v_{xc}(r,t) \quad (32)$$

De esta forma, la principal aplicación de esta teoría es el cálculo de las energías de estados excitados de sistemas aislados.

3.9.4 B3LYP Es un funcional híbrido donde B3 es la función de correlación de intercambio de 3 parámetros de Becke que mezcla exactamente la correlación de intercambio de Hartree-Fock y LYP es la función de correlación de Lee Yang y Parr que recupera la correlación dinámica de electrones. Este funcional es ampliamente reconocido y utilizado por ser uno de los funcionales que dió una mejora significativa sobre los métodos DFT en comparación con Hartree-Fock reproduciendo generalmente resultados comparables.

3.9.5 6-31G Es un tipo de base (conjunto de funciones utilizadas para representar la función de onda electrónica), perteneciente al tipo de bases de valencia dividida del grupo de John Pople X-YZg, donde X representa el número de gaussianas primitivas que comprenden cada función de base atómica orbital nuclear, Y y Z son las dos funciones básicas que componen los orbitales de valencia y están dadas como combinaciones lineales de funciones gaussianas primitivas Y y Z, respectivamente (Diestler y cols., 2013) (Hehre, Ditchfield, y Pople, 1972). En este caso, la base para los átomos de carbono e hidrógeno está representada como:

Tabla 1.

Representación de la base 6-31G utilizada para carbono e hidrógeno

Átomo	Capas	Funciones	Tipo
C	5	9	3s2p
H	2	2	2s

3.9.6 cc-pvdz Es una de las bases del grupo de conjunto de bases coherentes de correlación denominados como cc-pVNZ donde N=D,T,Q,5,6,...(D:dobles, T:triple, etc), cc-p proviene de polarización coherente de correlación (en inglés: correlation-consistent polarized) y V indica que pertenecen únicamente a conjuntos de base de valencia (Dunning, 1989). En este caso, la base para los átomos de carbono e hidrógeno está representada como:

Tabla 2.

Representación de la base cc-pvdz utilizada para carbono e hidrógeno

Átomo	Capas	Funciones	Tipo
C	6	15	3s2p1d
H	3	5	2s1p

3.9.7 aug-cc-pvdz Es una base perteneciente al mismo grupo de conjunto de bases coherentes de correlación, mencionado anteriormente, aumentada con funciones adicionales que describen la correlación de electrones del núcleo. Así, corresponde a una versión aumentada (aug) del conjunto de base anterior junto con funciones difusas agregadas (Kendall, Dunning, y Harrison, 1992). En este caso, la base para los átomos de carbono e hidrógeno está representada como:

Tabla 3.

Representación de la base aug-cc-pvdz utilizada para carbono e hidrógeno

Átomo	Capas	Funciones	Tipo
C	9	25	4s3p2d
H	5	9	3s2p

3.9.8 aug-cc-pvtz De igual manera que en los conjuntos de base anterior, esta base pertenece al conjunto de bases coherentes de correlación en una versión aumentada de Triple-zeta. En este caso, la base para los átomos de carbono e hidrógeno está representada como:

Tabla 4.

Representación de la base aug-cc-pvtz utilizada para carbono e hidrógeno

Átomo	Capas	Funciones	Tipo
C	14	55	5s4p3d2f
H	9	25	4s3p2d

4. Parte experimental

Los cálculos computacionales fueron divididos para dos enfoques diferentes: primero, considerando la molécula en una configuración de equilibrio de $R=1.4 \text{ \AA} = R_{eq}$ (donde R corresponde a la distancia que hay entre cada átomo de carbono y el centro de masa de la molécula) y segundo,

considerando el acoplamiento del modo vibracional totalmente simétrico A_{1g} en el benceno. A continuación, se muestran los procedimientos realizados según cada enfoque estudiado.

4.1. Cálculo del espectro UV teórico del Benceno

En primer lugar y con el fin de encontrar el método (funcional y base) adecuado para la obtención de resultados teóricos que mostraran una buena aproximación al experimento, así como conocer los orbitales moleculares HOMO y LUMO involucrados en la transición de estudio a $\lambda=178$ nm, se realizó, de manera computacional, el cálculo de cuatro espectros UV teóricos del benceno mediante los programas NWChem (ver Apéndice A) y FORTRAN (ver Apéndice B) a través de un script (ver Apéndice C) y los mismos se compararon con un espectro UV experimental a 298 K tomado de la página The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest (Capalbo y cols., 2016). En este caso, los espectros fueron calculados con el funcional b3lyp y las bases 6-31G, cc-pvdz, aug-cc-pvdz y aug-cc-pvtz, respectivamente.

4.2. Primera Parte: Núcleos Fijos

4.2.1 Cálculo de la densidad de flujo del benceno en la configuración de equilibrio $R_{eq}=1.4$

Å A partir de los orbitales moleculares HOMO-LUMO involucrados en la transición de mayor absortividad molar a aproximadamente $\lambda=170$ nm (valor teórico), encontrados del archivo de salida que generó el cálculo del espectro UV teórico del benceno con el funcional y la base de mejor aproximación (ver Apéndice D) y mediante los programas NWChem (ver Apéndice E) y FORTRAN (ver Apéndice F y Apéndice G) a través de los scripts (ver Apéndice H y Apéndice I), se realizó el cálculo de la densidad de flujo j de la molécula cuando esta se encuentra en una configuración de equilibrio de $R_{eq}=1.4$ Å, utilizando la expresión de la ecuación 4.

4.3. Segunda Parte: Modo vibracional A_{1g}

4.3.1 Cálculo de las funciones nucleares y coeficientes de los estados basal y excitado A partir de las expresiones 6, 7 y 21 se realizaron los cálculos de la función nuclear $\chi_0^{S_0}(x)$ del estado basal S_0 , de las cinco primeras funciones nucleares $\chi_0^{S_3}(x)$, $\chi_1^{S_3}(x)$, $\chi_2^{S_3}(x)$, $\chi_3^{S_3}(x)$ y $\chi_4^{S_3}(x)$ del estado excitado S_3 y de los coeficientes c_v de estas últimas, mediante el uso de un programa FORTRAN (ver Apéndice J). Adicionalmente, a partir de estos valores, se realizaron las curvas de energía potencial de los estados S_0 y S_3 , utilizando la aproximación del oscilador armónico, con sus respectivas energías y funciones nucleares como se muestra en la Figura 15.

4.3.2 Cálculo de la densidad de flujo del benceno en el modo vibracional A_{1g} De igual manera que en el caso anterior y mediante los programas NWChem (ver Apéndice E) y FORTRAN (ver Apéndice F y Apéndice J) a través de los scripts (ver Apéndice H y Apéndice K), se realizó el cálculo de la densidad de flujo $\mathbf{j}$ para 101 valores de R entre $R=1.3 \text{ \AA}$ y $R=1.5 \text{ \AA}$, rango en donde se da la vibración de la molécula en el modo totalmente simétrico A_{1g} , utilizando, la expresión de la ecuación 5.

Para ambos enfoques se obtiene una animación de la dinámica del flujo en el sistema, por lo que en los resultados se muestran las imágenes de unos tiempos determinados de la misma.

5. Resultados y discusión

5.1. Espectro UV teórico del Benceno

La Figura 9, Figura 10, Figura 11 y Figura 12 muestra los espectros UV teóricos del benceno obtenidos mediante el funcional b3lyp y las bases 6-31G, cc-pvdz, aug-cc-pvdz y aug-cc-pvtz, respectivamente.

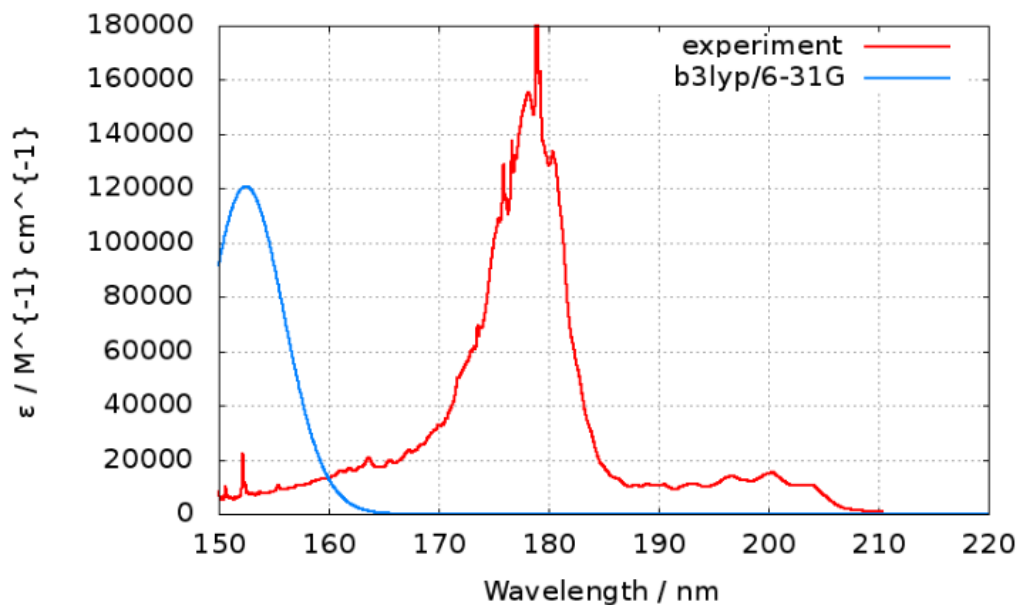


Figura 9. Espectro UV teórico obtenido mediante el funcional b3lyp y la base 6-31G (azul) y experimental tomado de The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest (rojo) del benceno en fase gaseosa (Capalbo y cols.,2016).

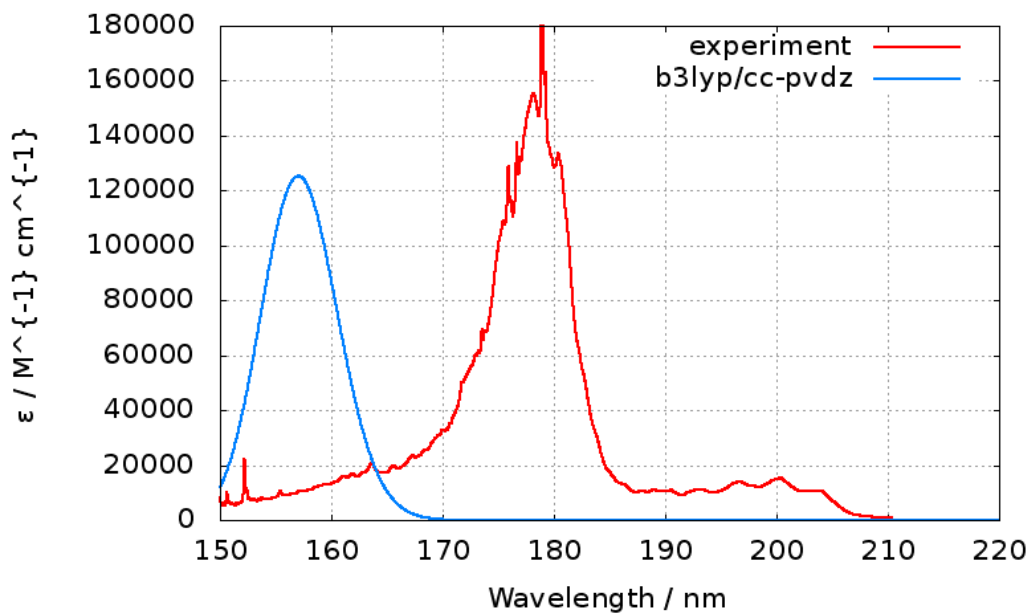


Figura 10. Espectro UV teórico obtenido mediante el funcional b3lyp y la base cc-pvdz (azul) y experimental tomado de The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest (rojo) del benceno en fase gaseosa (Capalbo y cols.,2016).

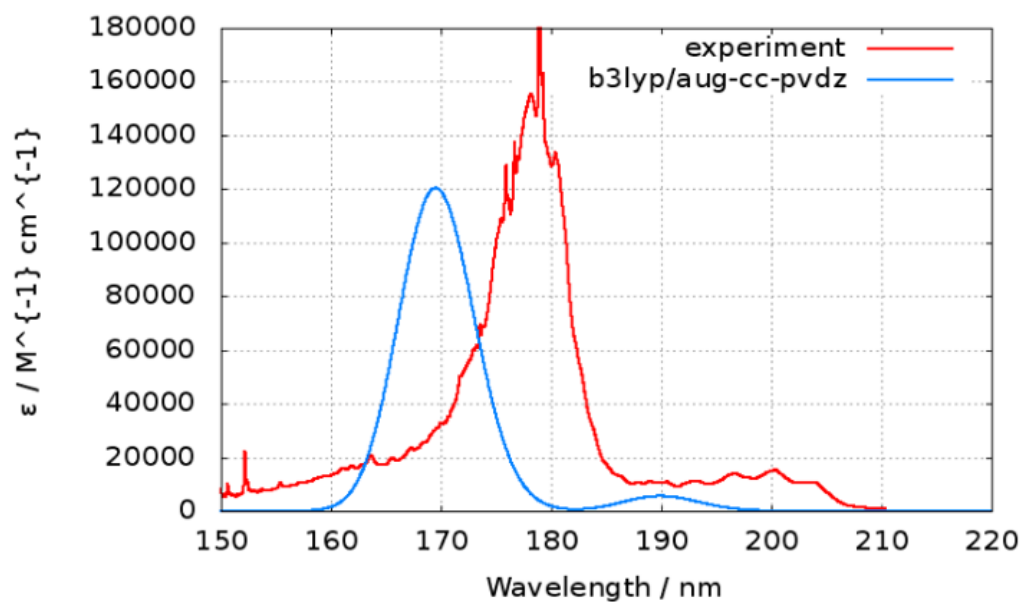


Figura 11. Espectro UV teórico obtenido mediante el funcional b3lyp y la base aug-cc-pvdz (azul) y experimental tomado de The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest (rojo) del benceno en fase gaseosa (Capalbo y cols.,2016).

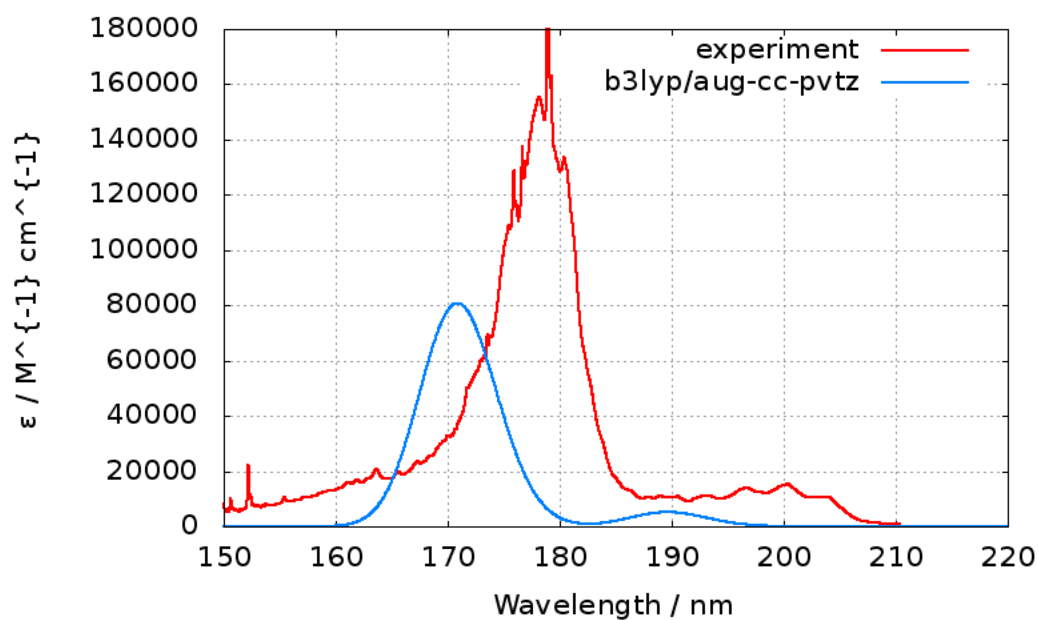


Figura 12. Espectro UV teórico obtenido mediante el funcional b3lyp y la base aug-cc-pvtz (azul) y experimental tomado de The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest (rojo) del benceno en fase gaseosa (Capalbo y cols.,2016).

En comparación con el espectro experimental, los espectros teóricos obtenidos muestran dos bandas suaves (sin estructura vibracional) debido a que los cálculos se realizaron considerando la molécula en su estado basal. Adicionalmente, con base en el espectro mostrado en la Figura 5, se esperaba la obtención de tres bandas correspondientes a las transiciones $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$, $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$ y $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$, por lo que se sospecha un solapamiento entre las bandas de las dos primeras transiciones mencionadas.

De los cuatro espectros mostrados, el correspondiente al obtenido con el funcional b3lyp y la base aug-cc-pvdz mostró la mejor aproximación al espectro experimental, como se observa en la Figura 11, con un desfase de aproximadamente 8 nm con respecto a este último. Aunque el espectro obtenido con la base aug-cc-pvtz mostró un desfase menor que el obtenido con la base anterior, la intensidad del mismo se vio disminuida de manera significativa, por lo que se decidió el uso del método (b3lyp/aug-cc-pvdz) para la obtención de los resultados. Los respectivos códigos realizados de los programas utilizados se muestran en la sección de apéndice.

5.2. Primera parte: Núcleos fijos

5.2.1 Densidad de flujo del benceno en la configuración de equilibrio $R_{eq}=1.4 \text{ \AA}$ La Figura 13, muestra la densidad de flujo $\mathbf{j}$, a tres tiempos diferentes de 0.4, 0.5, 0.6 y 0.7 fs, obtenida cuando la molécula se encuentra en la configuración de equilibrio de $R=1.4 \text{ \AA}$ y la transición HOMO a LUMO se describe como una combinación de las transiciones desde los orbitales 21 (e_{1g}) a 22 (e_{2u}) y 21 (e_{1g}) a 23 (e_{2u}), generada cuando el campo eléctrico de la radiación está polarizado en x.

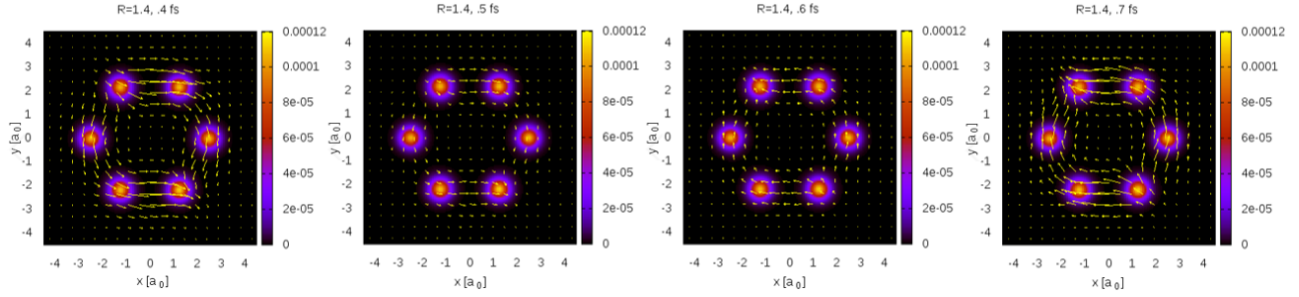


Figura 13. Densidad de flujo a los tiempos 0.4, 0.5, 0.6 y 0.7 fs de la molécula de benceno en la configuración de equilibrio $R=1.4 \text{ Å}$, cuando el campo eléctrico de la radiación está polarizado en x.

La Figura 14, muestra la densidad de flujo $\mathbf{j}$, a los mismos tiempos de 0.4, 0.5, 0.6 y 0.7 fs, para la misma configuración de equilibrio de $R=1.4 \text{ Å}$ y las mismas combinaciones de las transiciones desde los orbitales 20 (e_{1g}) a 22 (e_{2u}) y 21 (e_{1g}) a 22 (e_{2u}), generada cuando el campo eléctrico de la radiación está polarizado en y.

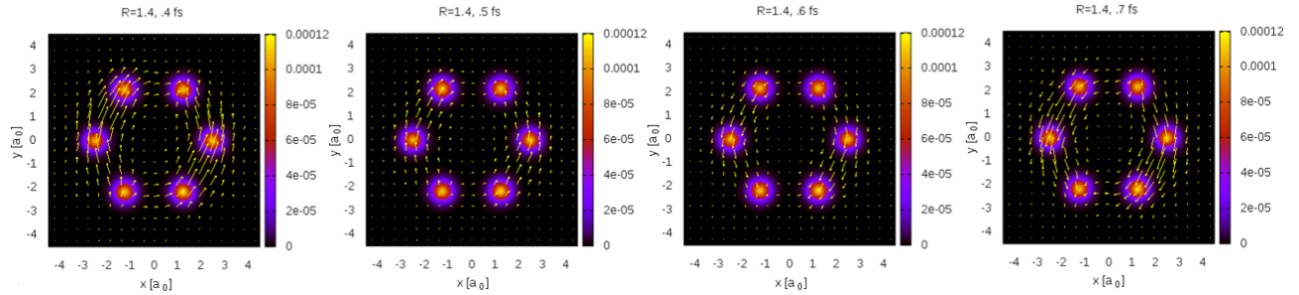


Figura 14. Densidad de flujo a los tiempos 0.4, 0.5, 0.6 y 0.7 fs de la molécula de benceno en la configuración de equilibrio $R=1.4 \text{ Å}$, cuando el campo eléctrico de la radiación está polarizado en y.

5.3. Segunda parte: Modo vibracional A_{1g}

5.3.1 Curvas de energía potencial de los estados basal y excitados y funciones nucleares de las mismas

La Figura 15, muestra, mediante el uso de la aproximación del oscilador armónico, la transición a 178 nm entre las curvas de energía potencial de los estados basal y excitado y entre la función nuclear basal de la primera y las distintas funciones nucleares de la última.

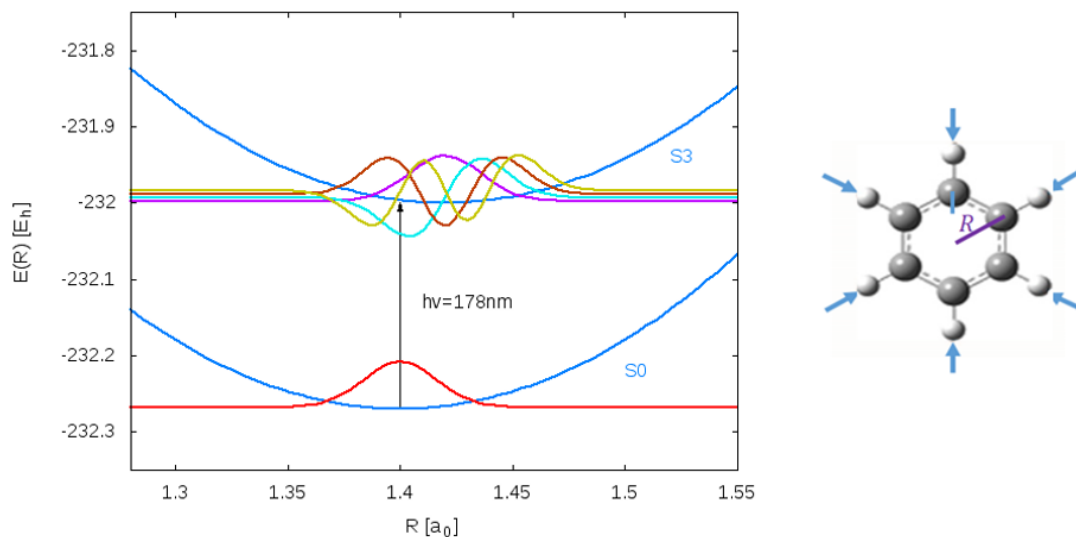


Figura 15. Curvas de energía potencial, obtenidas de la aproximación del oscilador armónico, de los estados basal y excitado con sus respectivas funciones nucleares.

Por otro lado, la Figura 16, muestra, mediante la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham (DFT) para el movimiento electrónico usando NWChem, la transición a 178 nm entre las curvas de energía potencial de los estados basal y excitado y entre la función nuclear basal de la primera y las distintas funciones nucleares de la última.

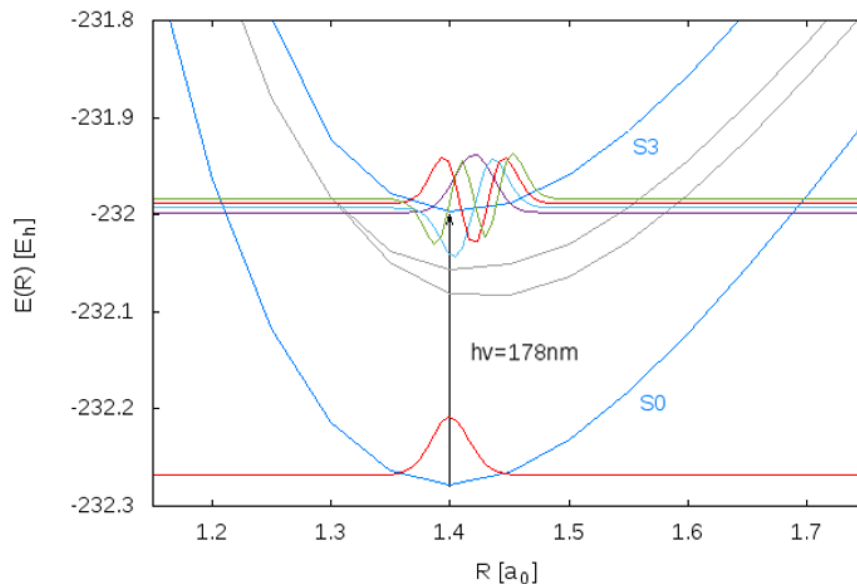


Figura 16. Curvas de energía potencial, obtenidas de la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham (DFT) para el movimiento electrónico usando NWChem.

Los valores de los coeficientes c_v , obtenidos como se muestra en la 21, se registran en la Tabla 5.

Tabla 5.

Valores de los coeficientes c_v de las funciones nucleares. Note que la suma de los coeficientes al cuadrado da 0.9989.

v	0	1	2	3	4	5
c_v	0.57	-0.60	0.45	-0.28	0.15	-0.069
Suma c_v	0.9989					

5.3.2 Densidad de flujo del benceno en el modo vibracional A_{1g} La Figura 17, muestra la densidad de flujo $\mathbf{j}$, a tres tiempos diferentes de 4, 5, 6 y 7 fs, obtenida cuando la molécula se encuentra vibrando en el modo totalmente simétrico A_{1g} y la transición HOMO a LUMO se describe como una combinación de las transiciones desde los orbitales 21 (e_{1g}) a 22(e_{2u}) y 21 (e_{1g}) a 23 (e_{2u}), que se produce cuando el campo eléctrico de la radiación está polarizado en x.

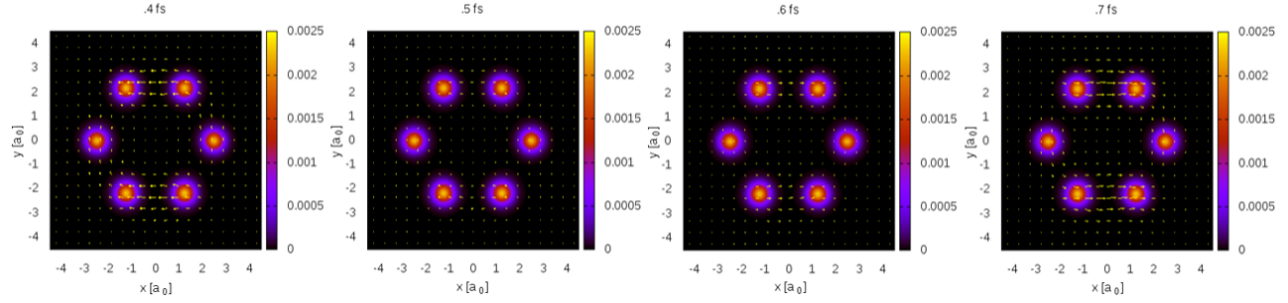


Figura 17. Densidad de flujo a los tiempos 4, 5, 6 y 7 fs de la molécula de benceno cuando se encuentra en el modo vibracional totalmente simétrico A_{1g} y el campo eléctrico de la radiación está polarizado en x.

La Figura 18, muestra la densidad de flujo $\mathbf{j}$, a los mismos tiempos de 4, 5, 6 y 7 fs, para el mismo modo de vibración A_{1g} y las mismas combinaciones de las transiciones desde los orbitales 20 (e_{1g}) a 22 (e_{2u}) y 21 (e_{1g}) a 22 (e_{2u}), que se produce cuando el campo eléctrico de la radiación está polarizado en y.

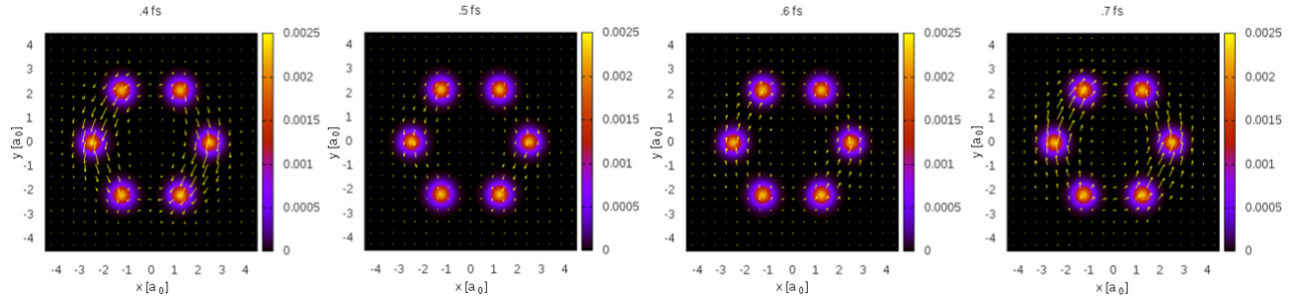


Figura 18. Densidad de flujo a los tiempos 4, 5, 6 y 7 fs de la molécula de benceno cuando se encuentra en el modo vibracional totalmente simétrico A_{1g} y el campo eléctrico de la radiación está polarizado en y.

Las Figuras mostradas anteriormente, muestran una concordancia con los resultados esperados, en donde el flujo de los electrones en el sistema se encuentra alineado según el campo eléctrico de la radiación que produce la transición estudiada $^1A_{1g}$ a $^1E_{1u}$.

Un segundo análisis a tiempos mayores, muestra las siguientes densidades de flujo:

5.4. Primera parte: Núcleos fijos

5.4.1 Densidad de flujo del benceno en la configuración de equilibrio $R_{eq}=1.4 \text{ \AA}$ La Figura 19, muestra la densidad de flujo $\mathbf{j}$, a tres tiempos diferentes de 1, 10, 20 y 50 fs, obtenida cuando la molécula se encuentra en la configuración de equilibrio de $R=1.4 \text{ \AA}$ y la transición HOMO a LUMO se describe como una combinación de las transiciones desde los orbitales 21 (e_{1g}) a 22 (e_{2u}) y 21 (e_{1g}) a 23 (e_{2u}), generada cuando el campo eléctrico de la radiación está polarizado en x.

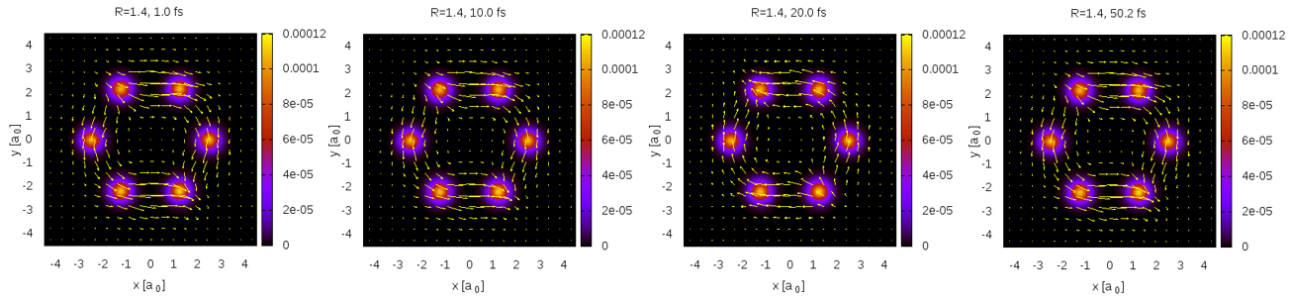


Figura 19. Densidad de flujo a los tiempos 1, 10, 20 y 50 fs de la molécula de benceno en la configuración de equilibrio $R=1.4 \text{ \AA}$, cuando el campo eléctrico de la radiación está polarizado en x.

La Figura 20, muestra la densidad de flujo $\mathbf{j}$, a los mismos tiempos de 1, 10, 20 y 50 fs, para la misma configuración de equilibrio de $R=1.4 \text{ \AA}$ y las mismas combinaciones de las transiciones desde los orbitales 20 (e_{1g}) a 22 (e_{2u}) y 21 (e_{1g}) a 22 (e_{2u}), generada cuando el campo eléctrico de la radiación está polarizado en y.

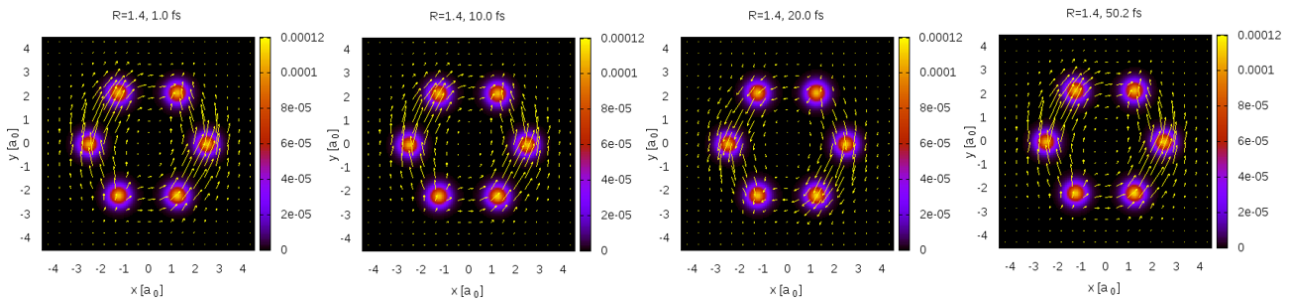


Figura 20. Densidad de flujo a los tiempos 1, 10, 20 y 50 fs de la molécula de benceno en la configuración de equilibrio $R=1.4 \text{ \AA}$, cuando el campo eléctrico de la radiación está polarizado en y.

5.4.2 Densidad de flujo del benceno en el modo vibracional A_{1g} La Figura 21, muestra la densidad de flujo $\mathbf{j}$, a tres tiempos diferentes de 1, 10, 20 y 50 fs, obtenida cuando la molécula se encuentra vibrando en el modo totalmente simétrico A_{1g} y la transición HOMO a LUMO se describe como una combinación de las transiciones desde los orbitales 21 (e_{1g}) a 22(e_{2u}) y 21 (e_{1g}) a 23 (e_{2u}), que se produce cuando el campo eléctrico de la radiación está polarizado en x.

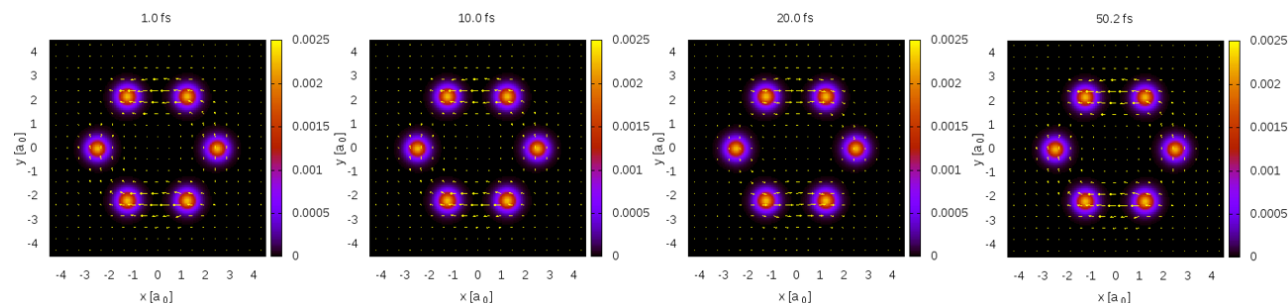


Figura 21. Densidad de flujo a los tiempos 1, 10, 20 y 50 fs de la molécula de benceno cuando se encuentra en el modo vibracional totalmente simétrico A_{1g} y el campo eléctrico de la radiación está polarizado en x.

La Figura 22, muestra la densidad de flujo $\mathbf{j}$, a los mismos tiempos de 1, 10, 20 y 50 fs, para el mismo modo de vibración A_{1g} y las mismas combinaciones de las transiciones desde los orbitales 20 (e_{1g}) a 22 (e_{2u}) y 21 (e_{1g}) a 22 (e_{2u}), que se produce cuando el campo eléctrico de la radiación está polarizado en y.

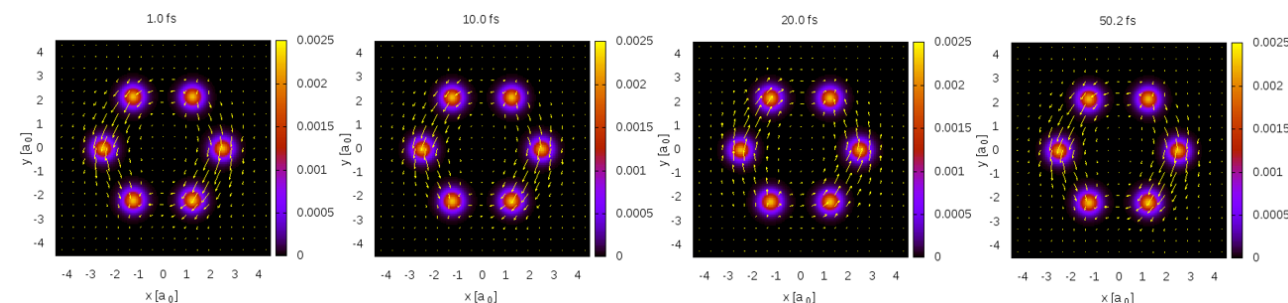


Figura 22. Densidad de flujo a los tiempos 1, 10, 20 y 50 fs de la molécula de benceno cuando se encuentra en el modo vibracional totalmente simétrico A_{1g} y el campo eléctrico de la radiación está polarizado en y.

6. Conclusiones

Las densidades de flujo del benceno obtenidas cuando la molécula está en una configuración de equilibrio de $R_{eq}=1.4 \text{ \AA}$ y cuando se acopla el modo vibracional totalmente simétrico A_{1g} a la misma, fueron encontradas para cuando el campo eléctrico de la radiación que produce la transición del estado basal S_0 al estado excitado S_3 , se encuentra polarizado en x ó y, una polarización del campo eléctrico de la radiación en z no produce esta transición $^1A_{1g}$ a $^1E_{1u}$.

Para cada una de las densidades de flujo encontradas en los dos enfoques estudiados, se observa que según la polarización del campo eléctrico de la radiación se produce el movimiento de los electrones en la molécula, es decir, cuando la polarización del campo se encuentra en x los electrones del sistema se mueven en esta dirección (hacia la derecha e izquierda) alineados con el campo y cuando la polarización se encuentra en y los electrones se mueven de arriba a abajo de igual manera alineados con el campo, como se esperaba en los resultados.

Adicionalmente, respondiendo al objetivo principal del trabajo, en donde se deseaba analizar si el movimiento vibracional A_{1g} del benceno afectaba la configuración electrónica en la molécula, se realizaron dos análisis de la densidad de flujo de la misma para tiempos de 0.4, 0.5, 0.6 y 0.7 fs y para 1, 10, 20 y 50 fs, con el fin de calcular flujos electrónicos en escalas de tiempo en donde el movimiento nuclear no fuese significativo y en donde sí, respectivamente.

Para el primer caso de los tiempos 0.4, 0.5, 0.6 y 0.7 fs, se esperaba que no se diera un cambio significativo entre las densidades de flujo para los dos enfoques estudiados dado que a esta escala de tiempo los nucleos aún no están en movimiento, pero como se observa en las figuras reportadas, entre estas dos configuraciones se logra observar un cambio en las densidades de flujo, especialmente en la representada cuando la transición electrónica HOMO-LUMO se da para el R de equilibrio

cuando la polarización del campo está en x.

Para el segundo caso de los tiempos 1, 10, 20 y 50 fs, las comparaciones de las densidades de flujo para los dos enfoques estudiados resultaron similares al caso anterior con un aumento significativo en los vectores que representan el flujo en las gráficas.

Por último, se encontró que para ambas escalas de tiempo analizadas, las densidades de flujo de la misma polarización y diferente enfoque (R fijo y modo vibracional) se muestran en sentidos opuestos.

Referencias bibliográficas

- Brush, S. G. (1999). Dynamics of theory change in chemistry: Part 1. the benzene problem 1865–1945. *Studies in History and Philosophy of Science Part A*, 30(1), 21–79.
- Burke, K., Werschnik, J., y Gross, E. (2005). Time-dependent density functional theory: Past, present, and future. *The Journal of chemical physics*, 123(6), 062206.
- Capalbo, F. J., Bénilan, Y., Fray, N., Schwell, M., Champion, N., Es-Sebbar, E.-T., ... Yelle, R. V. (2016). New benzene absorption cross sections in the vuv, relevance for titan's upper atmosphere. *Icarus*, 265, 95–109.
- Cederbaum, L. S., y Zobeley, J. (1999). Ultrafast charge migration by electron correlation. *Chemical physics letters*, 307(3-4), 205–210.
- Diestler, D. J., Kenfack, A., Manz, J., Paulus, B., Pérez-Torres, J. F., y Pohl, V. (2013). Computation of the electronic flux density in the born–oppenheimer approximation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(36), 8519–8527.
- Dunning, T. H. (1989). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90. doi: 10.1063/1.456153
- Farré, A. S., y Lorenzo, M. G. (2012). De la construcción del conocimiento científico a su enseñanza: Distintas explicaciones sobre la estructura del benceno. *Educación química*, 23, 271–279.
- Freedman, T. B., Gao, X., Shih, M.-L., y Nafie, L. A. (1998). Electron transition current density in molecules. 2. ab initio calculations for electronic transitions in ethylene and formaldehyde. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(19), 3352–3357.
- Gellini, C., y Salvi, P. R. (2010). Structures of annulenes and model annulene systems in the ground and lowest excited states. *Symmetry*, 2(4), 1846–1924.
- Gershoni-Poranne, R., y Stanger, A. (2015). Magnetic criteria of aromaticity. *Chemical Society Reviews*, 44(18), 6597–6615.
- Gomes, J. (1983). Delocalized magnetic currents in benzene. *The Journal of Chemical Physics*,

- 78(6), 3133–3139.
- Gross, E., y Kohn, W. (1990). Time-dependent density-functional theory. En *Advances in quantum chemistry* (Vol. 21, pp. 255–291). Elsevier.
- Hall, G. (1950). The molecular orbital theory of chemical valency. vi. properties of equivalent orbitals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 202(1070), 336–344.
- Hargittai, M., y Hargittai, I. (2009). *Symmetry through the eyes of a chemist*. Springer Science & Business Media.
- Harris, D. C., y Bertolucci, M. D. (1989). *Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*. Courier Corporation.
- Hehre, W. J., Ditchfield, R., y Pople, J. A. (1972). Self-consistent molecular orbital methods. xii. further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.*, 56. doi: 10.1063/1.1677527
- Hepworth, J. D., Waring, D. R., Waring, M. J., y Waring, M. J. (2002). *Aromatic chemistry* (Vol. 13). Royal Society of Chemistry.
- Hermann, G., Liu, C., Manz, J., Paulus, B., Pérez-Torres, J. F., Pohl, V., y Tremblay, J. C. (2016). Multidirectional angular electronic flux during adiabatic attosecond charge migration in excited benzene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(27), 5360–5369.
- Hermann, G., Paulus, B., Pérez-Torres, J. F., y Pohl, V. (2014). Electronic and nuclear flux densities in the H₂ molecule. *Phys. Rev. A*, 89, 052504.
- Hohenberg, P., y Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- Kekulé, A. (1872). Ueber einige condensationsproducte des aldehyds. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 162(1), 77–124.
- Kendall, R. A., Dunning, T. H., y Harrison, R. J. (1992). Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.*, 96. doi: 10.1063/1.462569

- Koelbel, C. H., Loveman, D. B., Schreiber, R. S., Steele Jr, G. L., y Zosel, M. (1994). *The high performance fortran handbook*. MIT press.
- Kohn, W., y Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- Lara-Astiaso, M., Palacios, A., Decleva, P., Tavernelli, I., y Martín, F. (2017). Role of electron-nuclear coupled dynamics on charge migration induced by attosecond pulses in glycine. *Chemical Physics Letters*, 683, 357–364.
- Lazzeretti, P., Rossi, E., y Zanasi, R. (1982). Theoretical studies on the benzene molecule. ii. criticism of the ring current model. *The Journal of Chemical Physics*, 77(6), 3129–3139.
- Ligabue, A., Soncini, A., y Lazzeretti, P. (2002). The leap-frog effect of ring currents in benzene. *Journal of the American Chemical Society*, 124(9), 2008–2014.
- Lombardi, O., y Martínez González, J. C. (2012). Entre mecánica cuántica y estructuras químicas:¿ a qué refiere la química cuántica? *Scientiae Studia*, 10(4), 649–670.
- McCracken, D. D. (1974). *A simplified guide to fortran programming*. John Wiley & Sons, Inc.
- McHale, J. L. (2017). *Molecular spectroscopy*. CRC Press.
- Mineo, H., Lin, S., y Fujimura, Y. (2014). Vibrational effects on uv/vis laser-driven π -electron ring currents in aromatic ring molecules. *Chemical Physics*, 442, 103–110.
- Model, C. S. (s.f.). From nwchem.
- Mueller, M. P. (2007). *Fundamentals of quantum chemistry: molecular spectroscopy and modern electronic structure computations*. Springer Science & Business Media.
- Nafie, L. A. (1997). Electron transition current density in molecules. 1. non-born- oppenheimer theory of vibronic and vibrational transitions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(42), 7826–7833.
- Nobusada, K., y Yabana, K. (2007). Photoinduced electric currents in ring-shaped molecules by circularly polarized laser pulses. *Physical Review A*, 75(3), 032518.
- Ouellette, R., y Rawn, J. (2015). Aromatic compounds. *Principles of organic chemistry*. Elsevier,

133–162.

Poater, J., Duran, M., Sola, M., y Silvi, B. (2005). Theoretical evaluation of electron delocalization in aromatic molecules by means of atoms in molecules (aim) and electron localization function (elf) topological approaches. *Chemical reviews*, 105(10), 3911–3947.

Rumyantsev, E., y Kunavin, P. (2017). The quantum mechanical probability density and probability current density operators in the pauli theory. *arXiv preprint arXiv:1708.04193*.

Runge, E., y Gross, E. K. (1984). Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12), 997.

Saltzman, M. D. (1974). Benzene and the triumph of the octet theory. *Journal of Chemical Education*, 51(8), 498.

Shaik, S., Shurki, A., Danovich, D., y Hiberty, P. C. (2001). A different story of π -delocalization the distortivity of π -electrons and its chemical manifestations. *Chemical reviews*, 101(5), 1501–1540.

Shusterman, A. J., y Shusterman, G. P. (1997). Teaching chemistry with electron density models. *Journal of Chemical Education*, 74(7), 771.

Sundholm, D., Fliegl, H., y Berger, R. J. (2016). Calculations of magnetically induced current densities: theory and applications. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 6(6), 639–678.

Ullrich, C. A., y Yang, Z.-h. (2014). A brief compendium of time-dependent density functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 44(1), 154–188.

Valiev, M., Bylaska, E. J., Govind, N., Kowalski, K., Straatsma, T. P., Van Dam, H. J., ... others (2010). Nwchem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Computer Physics Communications*, 181(9), 1477–1489.

Wilhelm, H. (1970). Hydrodynamic model of quantum mechanics. *Physical Review D*, 1(8), 2278.

Apéndices**A. c6h6.ref**

```
echo
start molecule
title "Benzene"
charge 0

geometry units angstroms print xyz autosym
C      0.017226   -1.394446   0.000000
C      1.219702   -0.681111   0.000000
C      1.202894    0.716914   0.000000
C     -0.016169    1.401728   0.000000
C     -1.218364    0.688130   0.000000
C     -1.201717   -0.709989   0.000000
H     -0.028707    2.493755   0.000000
H      2.172009   -1.215681   0.000000
H     -2.141070   -1.266888   0.000000
H     -2.170884    1.222382   0.000000
H      0.030228   -2.486492   0.000000
H      2.142138    1.274263   0.000000
end

basis
```



```
* library TheBasis
end

driver; print low; end

dft
  xc TheFunctional
  mult 1
  maxiter 200
end
task dft optimize
#task dft freq

tddft
  nroots 10
  cis
  notriplet
end
task tddft energy
```

B. extcoeff.f

```

program extcoeff
implicit none
integer i,k,nroots,npts
real*8 :: N,c,qe,me,e0,factor,arg,pi
real*8 :: x,x0,x1,nu,dnu,dl
real*8, allocatable :: lmax(:),E(:),f(:),epsi(:)

pi=2.d0*dasin(1.d0)
N=6.022141d23
c=2.99792458d8
qe=1.602177d-19
me=9.109384d-31
e0=8.854188d-12
factor=N*qe**2*dsqrt(dlog(2.d0))
factor=factor/(2.d0*dsqrt(pi)*me*c**2*e0*dlog(10.d0))
factor=factor/1.0d8 !from *m*nM/mol to L/(mol*cm)
write(99,*)factor

read(5,*)nroots,x0,x1,dl !FWHM in nm
allocate(lmax(nroots),E(nroots),f(nroots),epsi(nroots))
do i=1,nroots
  read(5,*)E(i)
enddo
do i=1,nroots

```

```

    read(5,*)f(i)
enddo
npts=2000
do k=1,npts
    x=x0+(x1-x0)*(k-1)/(npts-1)
    do i=1,nroots
        lmax(i)=1.2398d3/E(i) !wavelength in nm
        arg=-4.d0*dlog(2.d0)*((lmax(i)**2/x-lmax(i))/dl)**2
        nu=1.d7/lmax(i) !wavenumber in cm^-1
        dnu=1.d7*(dl/lmax(i)**2) !FWHM in cm^-1
!       epsi(i)=(2.175d8/dnu)*f(i)*dexp(-(x-lmax(i))**2/dl**2)
        epsi(i)=factor*(f(i)*lmax(i)**2/dl)*dexp(arg)
    enddo
    write(6,*)x,sum(epsi(:))
enddo

stop 'ok'
end program extcoeff

```

C. script-dft-c6h6.sh

```
#!/bin/bash

file='c6h6'
x0=150.0
x1=220.0
dx=8.0 #FWHM

echo "set terminal png size 800 400 font roman 16" > spectrum-$file.gnu
echo "set encoding utf8" >> spectrum-$file.gnu
echo "set output 'spectrum-$file.png'" >> spectrum-$file.gnu
echo "set xlabel 'Wavelength / nm'" >> spectrum-$file.gnu
echo "set xrange [$x0:$x1]" >> spectrum-$file.gnu
echo "set xtics 10" >> spectrum-$file.gnu
echo "set ylabel 'e / M^{-1} cm^{-1}'" >> spectrum-$file.gnu
echo "set yrange [0:180000]" >> spectrum-$file.gnu
echo "set grid" >> spectrum-$file.gnu
echo "cross=6.022*10**23/1000" >> spectrum-$file.gnu

c2='$2'
string="plot 'C6H6_Capalbo(2016)_298K_120.333-210.333nm(0.013nm).txt'
u 1:($c2*cross) w l lw 2 title 'experiment'"
for i in b3lyp
do
    for j in 6-31G cc-pvdz aug-cc-pvdz aug-cc-pvtz
```

```
do
    echo $i/$j
    sed s/TheFunctional/$i/ $file.ref | sed s/TheBasis/$j/ > $file.nw
    nwchem $file.nw > $file-$i-$j.log
    grep "Root" $file-$i-$j.log > temp.dat
    nroots='cat temp.dat | wc -l'
    echo $nroots $x0 $x1 $dx > temp.dat
    grep "Root" $file-$i-$j.log | awk '{print $7}' >> temp.dat
    grep "Dipole Oscillator Strength" $file-$i-$j.log
    | awk '{print $4}' >> temp.dat
    ./extcoeff.exe < temp.dat > spectrum-$file-$i-$j.dat
    string=$string", 'spectrum-$file-$i-$j.dat' w l title '$i/$j'"
done

done

echo $string >> spectrum-$file.gnu
gnuplot spectrum-$file.gnu; open spectrum-$file.png
```

D. c6h6-b3lyp-aug-cc-pvdz.log

Root	9	singlet	b3u	0.268770224	a.u.	7.3136	eV
------	---	---------	-----	-------------	------	--------	----

Transition Moments	X	-2.07382	Y	0.00000	Z	0.00000
Transition Moments	XX	0.00000	XY	-0.00000	XZ	-0.00000
Transition Moments	YY	-0.00000	YZ	0.00000	ZZ	-0.00000
Dipole Oscillator Strength						0.77061

Occ.	17	b1u	---	Virt.	32	b2g	-0.07398
Occ.	20	b3g	---	Virt.	23	au	-0.57443
Occ.	20	b3g	---	Virt.	44	au	-0.09739
Occ.	21	b2g	---	Virt.	22	b1u	0.57439
Occ.	21	b2g	---	Virt.	29	b1u	-0.52268
Occ.	21	b2g	---	Virt.	43	b1u	0.09737

Root	10	singlet	b2u	0.268773445	a.u.	7.3137	eV
------	----	---------	-----	-------------	------	--------	----

Transition Moments	X	0.00000	Y	2.07387	Z	0.00000
Transition Moments	XX	0.00000	XY	-0.00000	XZ	-0.00000
Transition Moments	YY	-0.00000	YZ	-0.00000	ZZ	0.00000
Dipole Oscillator Strength						0.77066

Occ.	17	b1u	---	Virt.	33	b3g	-0.07398
Occ.	20	b3g	---	Virt.	22	b1u	-0.57440
Occ.	20	b3g	---	Virt.	29	b1u	-0.52266
Occ.	20	b3g	---	Virt.	43	b1u	-0.09739
Occ.	21	b2g	---	Virt.	23	au	-0.57443
Occ.	21	b2g	---	Virt.	44	au	-0.09739

Target root = 1

Target symmetry = none

Ground state energy = -232.277895851526

Excitation energy = 0.197413731102

Excited state energy = -232.080482120424

E. c6h6POT.nw

```
echo
start molecule
title "Benzene"
charge 0
geometry units angstroms print xyz autosym
C   1.5000000   0.0000000   0.0000000
C   0.7500000   1.2990381   0.0000000
C  -0.7500000   1.2990381   0.0000000
C  -1.5000000   0.0000000   0.0000000
C  -0.7500000  -1.2990381   0.0000000
C   0.7500000  -1.2990381   0.0000000
H   2.5921617   0.0000000   0.0000000
H   1.2960808   2.2448778   0.0000000
H  -1.2960808   2.2448778   0.0000000
H  -2.5921617   0.0000000   0.0000000
H  -1.2960808  -2.2448778   0.0000000
H   1.2960808  -2.2448778   0.0000000
symmetry c1
end
basis
* library aug-cc-pvdz
end
driver; print low; end
```



```
dft
xc b3lyp
mult 1
maxiter 200
vectors output c6h6.movecs
end

task dft energy
dplot
TITLE MolOrb
vectors c6h6.movecs
LimitXYZ
-2.5 2.5 199
-2.5 2.5 199
0.4 0.4 0
spin total
gaussian
orbitals view; 1;01
output 01.cube
end

task dft
task dplot
dplot
TITLE MolOrb
vectors c6h6.movecs
LimitXYZ
```

```
-2.5 2.5 199
-2.5 2.5 199
0.4 0.4 0
spin total
gaussian
orbitals view; 1;20
output 20.cube
end
task dft
task dplot
dplot
TITLE MolOrb
vectors c6h6.movecs
LimitXYZ
-2.5 2.5 199
-2.5 2.5 199
0.4 0.4 0
spin total
gaussian
orbitals view; 1;21
output 21.cube
end
task dft
task dplot
dplot
```

```
TITLE MolOrb
vectors c6h6.movecs
LimitXYZ
-2.5 2.5 199
-2.5 2.5 199
0.4 0.4 0
spin total
gaussian
orbitals view; 1;22
output 22.cube
end

task dft
task dplot
dplot
TITLE MolOrb
vectors c6h6.movecs
LimitXYZ
-2.5 2.5 199
-2.5 2.5 199
0.4 0.4 0
spin total
gaussian
orbitals view; 1;23
output 23.cube
end
```

```
task dft
task dplot
dplot
TITLE MolOrb
vectors c6h6.movecs
LimitXYZ
-2.5 2.5 199
-2.5 2.5 199
0.4 0.4 0
spin total
gaussian
orbitals view; 1;29
output 29.cube
end
task dft
task dplot
tddft
nroots 10
cis
notriplet
end
task tddft energy
```

F. flux.F

```

program flux
implicit none
integer :: i,j,k,nxA,nyA,nz1,natom1
real*8 :: dxA,xmin1,dyA,ymin1,z1,dz1,zmin1
real*8, allocatable :: xA(:),yA(:)
real*8 :: val1
real*8, allocatable :: psiA(:,:),root1(:,:)
integer :: l,m,n,nxB,nyB,nz2,natom2
real*8 :: dxB,xmin2,dyB,ymin2,z2,dz2,zmin2
real*8, allocatable :: xB(:),yB(:)
real*8 :: val2
real*8, allocatable :: psiB(:,:),root2(:,:)
real*8, allocatable :: psi0(:,:)
real*8, allocatable :: jx(:,:),jy(:,:)
real*8 :: a,b,c,d

```

!Notice that array xA should be equal to array xB, then both orbitals are described in the same grid.

```

open(1,file='moA.cube')
read(1,*)
read(1,*)
read(1,*)natom1,xmin1,ymin1,zmin1

```

```
read(1,*)nxA,dxA, val1 , val1
read(1,*)nyA, val1 ,dyA, val1
read(1,*)nz1, val1 , val1 ,dz1
do i=1,natom1
  read(1,*)
enddo
allocate(psiA(nxA,nyA),xA(nxA),yA(nyA))
do i=1,nxA
  xA(i)=xmin1+(i-1)*dxA
  do j=1,nyA
    yA(j)=ymin1+(j-1)*dyA
    read(1,*)psiA(i,j) !here we have psiA for the grid points (x,y)
  enddo
enddo
close(1)

open(2,file='moB.cube')
read(2,*)
read(2,*)
read(2,*)natom2,xmin2,ymin2,zmin2
read(2,*)nxB,dxB, val2 , val2
read(2,*)nyB, val2 ,dyB, val2
read(2,*)nz2, val2 , val2 ,dz2
do l=1,natom2
  read(2,*)
```

```

enddo
allocate (psiB (nxB , nyB ) , xB (nxB ) , yB (nyB ))
do l=1 , nxB
  xB ( l )= xmin2 +( l -1)* dxB
  do m=1 , nyB
    yB (m)= ymin2 +(m-1)* dyB
    read (2 ,*) psiB ( l ,m) !here we have psiB for the grid points (x,y)
  enddo
enddo
close (2)

if ((nxA . ne . nxB ) . or . (nyA . ne . nyB )) then
  write (6 ,*) ' Problem : grid for psiA is not the same for psiB '
stop
endif

!Now we attemp to calculate jx=psiB*d_x(psiA)-psiA*d_x(psiB) where d_x
means derivative of ( ) along x
allocate (jx (nxA , nyA ))
jx =0.d0
do j=1 , nyA
  do i=2 , nxA-1
    jx ( i , j )= psiB ( i , j )*( psiA ( i+1 , j )-psiA ( i-1 , j ))/( xA ( i+1 )-xA ( i-1 ))
$ -psiA ( i , j )*( psiB ( i+1 , j )-psiB ( i-1 , j ))/( xA ( i+1 )-xA ( i-1 ))
  enddo

```

```
    enddo

!Now we attemp to calculata jy...
allocate(jy(nxA,nyA))
jy=0.d0
do i=1,nxA
    do j=2,nyB-1
        jy(i,j)=psiB(i,j)*(psiA(i,j+1)-psiA(i,j-1))/(yA(j+1)-yA(j-1))
        -psiA(i,j)*(psiB(i,j+1)-psiB(i,j-1))/(yA(j+1)-yA(j-1))
    enddo
enddo

!Lets write down some points of jx,jy

open(1,file='flux.dat')
write(1,*)'#',nxA/10,nyA/10
do i=1,nxA,10
    do j=1,nyA,10
        write(1,*)xA(i),yA(j),jx(i,j),jy(i,j)
    enddo
enddo
close(1)

open(3,file='mo0.cube')
read(3,*)
read(3,*)
```



```
read(3,*)natom2,xmin2,ymin2,zmin2
read(3,*)nxB,dxB,val2,val2
read(3,*)nyB,val2,dyB,val2
read(3,*)nz2,val2,val2,dz2
  do l=1,natom2
    read(3,*)
  enddo
allocate(psi0(nxB,nyB))
  do l=1,nxB
    xB(l)=xmin2+(l-1)*dxB
    do m=1,nyB
      yB(m)=ymin2+(m-1)*dyB
      read(3,*)psi0(l,m) !here we have psi0 for the grid points (x,y)
    enddo
  enddo
close(3)

open(1,file='orbitals.dat')
open(2,file='mo0.dat')
write(2,*)'#',nxA,nyA
  do i=1,nxA,1
    do j=1,nyA,1
      write(1,*)xA(i),yA(j),psiA(i,j),psiB(i,j),psi0(i,j)
      write(2,*)xA(i),yA(j),psi0(i,j)
    enddo
```

```
        write(1,*)  
        write(2,*)  
    enddo  
close(1)  
close(2)  
  
stop 'ok'  
end program flux
```

G. fluxRfix.f

```

program fluxRfix
implicit none
integer :: h,i,j,k,u,v,nx,ny,nf,nR,nvib
real*8 :: fnuc,alpha,RS0,RS3,E0,time,w,acum,Kos,pi,cc,nub
real*8, allocatable :: c(:),R(:),E(:),D(:,:)
real*8, allocatable :: x(:),y(:),jx(:,:,:),jy(:,:,:),
real*8, allocatable :: jxint(:,:),jyint(:,:),psi0(:,:,:)
character*1 :: cha
nf=4
read(5,*)time

RS0=1.40d0
RS3=1.424d0
pi=2.d0*dasin(1.d0)
Kos=18.d0
cc=137.d0
nub=1013.63*0.529d-8
alpha=dsqrt(Kos/(2.d0*pi*cc*nub))
write(99,*)RS0,RS3,pi,Kos,cc,nub,alpha
E0=(2*pi*cc*nub)**2*0.5d0-232.2779d0
nR=101
allocate(R(nR),D(nR,nf))
open(1,file='listaR.dat')
open(2,file='D-funR.dat')

```

```

do h=1,nR
  read(1,*)R(h)
  read(2,*)acum,(D(h,k),k=1,nf)
enddo
close(1)
close(2)
nvib=5
allocate(c(0:nvib),E(0:nvib))
c=0.d0
open(1,file='fnucleares.dat')
do v=0,nvib
  E(v)=(2.d0*pi*cc*nub)**2*(v+0.5d0)-232.0093d0
  do h=2,nR
    c(v)=c(v)+fnuc(v,alpha,R(h)-RS3)*fnuc(0,alpha,R(h)-RS0)
    $          *(R(h)-R(h-1))
    write(1,*)R(h),fnuc(v,alpha,R(h)-RS3),fnuc(0,alpha,R(h)-RS0)
  enddo
  write(1,*)
enddo
write(1,*)'#',(c(v),v=0,nvib)
write(1,*)'#',sum(c(:)**2)
close(1)
nx=20
ny=20
allocate(x(nx),y(ny))

```

```
allocate (jx (nR, nf, nx, ny), jy (nR, nf, nx, ny))
open(1, file='flux-funR.dat')

do h=1, nR
  do k=1, nf
    read(1, *) i, j
    read(1, *) cha, i, j
    do i=1, nx
      do j=1, ny
        read(1, *) x(i), y(j), jx(h, k, i, j), jy(h, k, i, j)
      enddo
    enddo
  enddo
enddo

close(1)

open(1, file='fluxInt.dat')
allocate (jxint (nx, ny), jyint (nx, ny))
jxint=0.d0
jyint=0.d0
do i=1, nx
  do j=1, ny
    do k=1, 2!nf, 3
      do v=1, nvib
        w=E(v)-E0
        do h=51, 51 !Rfix, R(51)=1.4
```

```

      jxint(i,j)=jxint(i,j)+c(v)*jx(h,k,i,j)*D(h,k)
!   $ *fnuc(0,alpha,R(h)-RS0)*fnuc(v,alpha,R(h)-RS3)
      $ *dsin(w*time)!*(R(h)-R(h-1))

      jyint(i,j)=jyint(i,j)+c(v)*jy(h,k,i,j)*D(h,k)
!   $ *fnuc(0,alpha,R(h)-RS0)*fnuc(v,alpha,R(h)-RS3)
      $ *dsin(w*time)!*(R(h)-R(h-1))

      enddo

      enddo

      enddo

      write(1,*)x(i),y(j),jxint(i,j),jyint(i,j)

      enddo

      enddo

close(1)

deallocate(jxint,jyint,jx,jy,x,y)

open(1,file='mo0-funR.dat')

do h=1,nR

  read(1,*)cha,nx,ny

  if(h.eq.1) then

    allocate(x(nx),y(ny),psi0(nR,nx,ny))

  endif

  do i=1,nx

    do j=1,ny

      read(1,*)x(i),y(j),psi0(h,i,j)

    enddo

  enddo

enddo

```

```
        enddo
    enddo
close(1)
open(1, file='mo0Int.dat')
do i=1,nx
    do j=1,ny
        acum=0.d0
        do v=0,nvib
            do u=0,0
                w=E(u)-E(v)
                do h=51,51 !Rfix , R(51)=1.4
                    acum=acum+c(v)*psi0(h,i,j)
!          $ *fnuc(u,alpha,R(h)-RS0)*fnuc(v,alpha,R(h)-RS3)
          $ *dcos(w*time)!*(R(h)-R(h-1))
                enddo
            enddo
        enddo
        write(1,*,x(i),y(j),acum)
    enddo
    write(1,*)
enddo
close(1)
stop 'ok'
end program
```

```
function fnuc(n, alpha, x)
implicit none
integer, intent(in) :: n
real*8, intent(in) :: alpha, x
integer :: i
real*8 :: fnuc, norma, pi, nfac, Hermite, ax
nfac=1.d0
do i=2,n
    nfac=nfac*i
enddo
pi=2.d0*dasin(1.d0)
norma=dsqrt(alpha/(sqrt(pi)*2.d0**n*nfac))
ax=alpha*x
fnuc=norma*dexp(-0.5d0*ax**2)
if(n.eq.0) Hermite=1.d0
if(n.eq.1) Hermite=2.d0*ax
if(n.eq.2) Hermite=4.d0*ax**2-2.d0
if(n.eq.3) Hermite=8.d0*ax**3-12.d0*ax
if(n.eq.4) Hermite=16.d0*ax**4-48.d0*ax**2+12.d0
if(n.eq.5) Hermite=32.d0*ax**5-160.d0*ax**3+120.d0*ax
if(n.gt.5) then
    stop 'max Hermite pol 5'
endif
fnuc=fnuc*Hermite
end function
```


H. scriptFINAL.sh

```
#!/bin/bash
```

```
gfortran movvibra.f -o movvibra.exe; gfortran flux.F -o flux.exe
rm POT.dat D-funR.dat mo0-funR.dat flux-funR.dat listaR.dat *png
for i in {1..101}
do
R='echo "1.3+(1.5-1.3)*($i-1)/100" | bc -l '
echo $R
echo $R > R.inp; echo $R >> listaR.dat
./movvibra.exe < R.inp > c6h6POT.nw
time nwchem c6h6POT.nw > c6h6POT.log
cp c6h6POT.log c6h6POT-$R.log
cp c6h6POT-$R.log c6h6POT.log
E0='grep "Ground state a" c6h6POT.log | awk '{print $4}''
dE1='grep "Root 1" c6h6POT.log | awk '{print $5}''
dE2='grep "Root 2" c6h6POT.log | awk '{print $5}''
dE3='grep "Root 3" c6h6POT.log | awk '{print $5}''
dE4='grep "Root 4" c6h6POT.log | awk '{print $5}''
dE5='grep "Root 5" c6h6POT.log | awk '{print $5}''
dE6='grep "Root 6" c6h6POT.log | awk '{print $5}''
dE7='grep "Root 7" c6h6POT.log | awk '{print $5}''
dE8='grep "Root 8" c6h6POT.log | awk '{print $5}''
dE9='grep "Root 9" c6h6POT.log | awk '{print $5}''
dE10='grep "Root 10" c6h6POT.log | awk '{print $5}''
```

```

E1='echo "$E0+$dE1" | bc -l '
E2='echo "$E0+$dE2" | bc -l '
E3='echo "$E0+$dE3" | bc -l '
E4='echo "$E0+$dE4" | bc -l '
E5='echo "$E0+$dE5" | bc -l '
E6='echo "$E0+$dE6" | bc -l '
E7='echo "$E0+$dE7" | bc -l '
E8='echo "$E0+$dE8" | bc -l '
E9='echo "$E0+$dE9" | bc -l '
E10='echo "$E0+$dE10" | bc -l '
echo $R $E0 $E1 $E2 $E3 $E4 $E5 $E6 $E7 $E8 $E9 $E10 >> POT.dat
cp 01.cube mo0.cube.$R
cp mo0.cube.$R mo0.cube
for i in 20 21
do
cp $i.cube $i.cube.$R
cp $i.cube.$R moA.cube
for j in 22 23 #29
do
cp $j.cube $j.cube.$R
cp $j.cube.$R moB.cube
./flux.exe; gnuplot flux.gnu; mv flux.png flux-$i-$j-$R.png
cp mo0.dat mo0-$R.dat; cat mo0.dat >> mo0-funR.dat
echo "flux-$i-$j-$R.png" >> lista-$i-$j.txt
echo $i $j >> flux-funR.dat; cat flux.dat >> flux-funR.dat

```

```

        mv flux.dat flux-$i-$j-$R.dat

        echo 'MOs', $i $j

    done

done

D2022='grep "Occ.    20  a    ---  Virt.    22" c6h6POT.log | tail -2
| head -1 | awk '{print $8}''
D2023='grep "Occ.    20  a    ---  Virt.    23" c6h6POT.log | tail -2
| head -1 | awk '{print $8}''
D2122='grep "Occ.    21  a    ---  Virt.    22" c6h6POT.log | tail -2
| head -1 | awk '{print $8}''
D2123='grep "Occ.    21  a    ---  Virt.    23" c6h6POT.log | tail -2
| head -1 | awk '{print $8}''

    echo $R $D2022 $D2023 $D2122 $D2123 >> D-funR.dat

D2022='grep "Occ.    20  a    ---  Virt.    22" c6h6POT.log | tail -1
| awk '{print $8}''
D2023='grep "Occ.    20  a    ---  Virt.    23" c6h6POT.log | tail -1
| awk '{print $8}''
D2122='grep "Occ.    21  a    ---  Virt.    22" c6h6POT.log | tail -1
| awk '{print $8}''
D2123='grep "Occ.    21  a    ---  Virt.    23" c6h6POT.log | tail -1
| awk '{print $8}''

    echo $R $D2022 $D2023 $D2122 $D2123 >> D-funR.dat

done

for i in 20 21; do

```

```
for j in 22 23 29; do
    mencoder mf://@lista-$i-$j.txt -mf w=800:h=600:fps=1:type=png -ovc
    copy -oac copy -o flux-$i-$j.avi
done
done
```

I. scriptRfix.sh

```
#!/bin/bash

gfortran fluxRfix.f -o fluxRfix.exe
rm lista-time.txt
for t in {1..250}
do
    time='echo "$t*1.0" | bc -l '
    timefs='echo "scale=1; $time/41.341" | bc -l ' # 41.341 Unidades
    atomica de tiempo = 1 fs
    echo $t, $time
    echo $time > time.inp
    ./fluxRfix.exe < time.inp
    sed s/tiempo/$timefs/g fluxRfix.ref > fluxRfix.gnu
    gnuplot fluxRfix.gnu; mv fluxRfix.png fluxRfix-$t.png
    echo "fluxRfix-$t.png" >> lista-time.txt
done

mencoder mf://@lista-time.txt -mf w=800:h=600:fps=10:type=png -ovc
copy -oac copy -o fluxRfix.avi
```

J. fluxInteg.f

```

program fluxInteg
implicit none
integer :: h,i,j,k,u,v,nx,ny,nf,nR,nvib
real*8 :: fnuc,alpha,RS0,RS3,E0,time,w,acum,Kos,pi,cc,nub
real*8, allocatable :: c(:),R(:),E(:),D(:,:)
real*8, allocatable :: x(:),y(:),jx(:,:,:),jy(:,:,:)
real*8, allocatable :: jxint(:,:),jyint(:,:),psi0(:,:,:)
character*1 :: cha
nf=4
read(5,*)time
RS0=1.40d0
RS3=1.424d0
pi=2.d0*dasin(1.d0)
Kos=18.d0
cc=137.d0
nub=1013.63*0.529d-8
alpha=dsqrt(Kos/(2.d0*pi*cc*nub))
write(99,*)RS0,RS3,pi,Kos,cc,nub,alpha
E0=(2*pi*cc*nub)**2*0.5d0-232.2779d0
nR=101
allocate(R(nR),D(nR,nf))
open(1,file='listaR.dat')
open(2,file='D-funR.dat')
do h=1,nR

```

```

        read(1,*)R(h)
        read(2,*)acum,(D(h,k),k=1,nf)
    enddo
close(1)
close(2)
nvib=5
allocate(c(0:nvib),E(0:nvib))
c=0.d0
open(1,file='fnucleares.dat')
do v=0,nvib
    E(v)=(2.d0*pi*cc*nub)**2*(v+0.5d0)-232.0093d0
    do h=2,nR
        c(v)=c(v)+fnuc(v,alpha,R(h)-RS3)*fnuc(0,alpha,R(h)-RS0)
$      *(R(h)-R(h-1))
        write(1,*)R(h),fnuc(v,alpha,R(h)-RS3),fnuc(0,alpha,R(h)-RS0)
    enddo
    write(1,*)
enddo
write(1,*)'#',(c(v),v=0,nvib)
write(1,*)'#',sum(c(:)**2)
close(1)
nx=20
ny=20
allocate(x(nx),y(ny))
allocate(jx(nR,nf,nx,ny),jy(nR,nf,nx,ny))

```

```

open(1, file = 'flux -funR . dat ')

do h=1,nR
  do k=1,nf
    read(1,*)i,j
    read(1,*)cha,i,j
    do i=1,nx
      do j=1,ny
        read(1,*)x(i),y(j),jx(h,k,i,j),jy(h,k,i,j)
      enddo
    enddo
  enddo
enddo

close(1)

open(1, file = 'fluxInt . dat ')

allocate(jxint(nx,ny),jyint(nx,ny))

jxint=0.d0
jyint=0.d0

do i=1,nx
  do j=1,ny
    do k=3,4
      do v=1,nvib
        w=E(v)-E0
        do h=2,nR
          jxint(i,j)=jxint(i,j)+c(v)*jx(h,k,i,j)*D(h,k)
          $ *fnuc(0,alpha,R(h)-RS0)*fnuc(v,alpha,R(h)-RS3)

```



```

$   *dsin(w*time)*(R(h)-R(h-1))

    jyint(i,j)=jyint(i,j)+c(v)*jy(h,k,i,j)*D(h,k)

$   *fnuc(0,alpha,R(h)-RS0)*fnuc(v,alpha,R(h)-RS3)

$   *dsin(w*time)*(R(h)-R(h-1))

    enddo

  enddo

enddo

  write(1,*)x(i),y(j),jxint(i,j),jyint(i,j)

enddo

enddo

close(1)

deallocate(jxint,jyint,jx,jy,x,y)

open(1,file='mo0-funR.dat')

do h=1,nR

  read(1,*)cha,nx,ny

  if(h.eq.1)then

    allocate(x(nx),y(ny),psi0(nR,nx,ny))

  endif

  do i=1,nx

    do j=1,ny

      read(1,*)x(i),y(j),psi0(h,i,j)

    enddo

  enddo

enddo

```

```

close(1)
open(1, file='mo0Int.dat')
do i=1,nx
do j=1,ny
acum=0.d0
do v=0,nvib
do u=0,0
w=E(u)-E(v)
do h=2,nR
acum=acum+c(v)*psi0(h,i,j)
$ *fnuc(u,alpha,R(h)-RS0)*fnuc(v,alpha,R(h)-RS3)
$ *dcos(w*time)*(R(h)-R(h-1))
enddo
enddo
enddo
write(1,*) , x(i), y(j), acum
enddo
write(1,*)
enddo
close(1)

stop 'ok'
end program

function fnuc(n,alpha,x)

```

```
implicit none
integer , intent(in) :: n
real*8, intent(in) :: alpha , x
integer :: i
real*8 :: fnuc , norma , pi , nfac , Hermite , ax
nfac=1.d0
do i=2,n
    nfac=nfac*i
enddo
pi=2.d0*dasin(1.d0)
norma=dsqrt(alpha/(sqrt(pi)*2.d0**n*nfac))
ax=alpha*x
fnuc=norma*dexp(-0.5d0*ax**2)
if(n.eq.0) Hermite=1.d0
if(n.eq.1) Hermite=2.d0*ax
if(n.eq.2) Hermite=4.d0*ax**2-2.d0
if(n.eq.3) Hermite=8.d0*ax**3-12.d0*ax
if(n.eq.4) Hermite=16.d0*ax**4-48.d0*ax**2+12.d0
if(n.eq.5) Hermite=32.d0*ax**5-160.d0*ax**3+120.d0*ax
if(n.gt.5) then
    stop 'max Hermite pol 5'
endif
fnuc=fnuc*Hermite
end function
```

K. scriptTIME.sh

```
#!/bin/bash

gfortran fluxInteg.f -o fluxInteg.exe
rm lista-time.txt
for t in {1..250}
do
    time='echo "$t*1.0" | bc -l'
    timefs='echo "scale=1; $time/41.341" | bc -l' # 41.341 Unidades
    atomica de tiempo = 1 fs
    echo $t, $time
    echo $time > time.inp
    ./fluxInteg.exe < time.inp
    sed s/tiempo/$timefs/g fluxInt.ref > fluxInt.gnu
    gnuplot fluxInt.gnu; mv fluxInt.png fluxInt-$t.png
    echo "fluxInt-$t.png" >> lista-time.txt
done

mencoder mf://@lista-time.txt -mf w=800:h=600:fps=10:type=png -ovc
copy -oac copy -o fluxInt.avi
```