

APROXIMACIÓN A UN MODELO EXPLICATIVO DE LA QUÍMICA DE CIERTAS ESPECIES MOLECULARES PRODUCIDAS EN LOS GRÁNULOS INTERESTELARES

Prólogo

"As a thing among things, each thing is equally insignificant; as a world each one equally significant.

If I have been contemplating the stove, and then am told: but now all you know is the stove, my result does indeed seem trivial. For this represents the matter as if I had studied the stove as one among the many, many things in the world. But if I was contemplating the stove it was my world, and everything else colourless by contrast with it

For is equally possible to take the bare present image as the worthless momentary picture in the whole temporal world, and as the true world among shadows."

*Ludwig Wittgenstein Cuadernos de Notas 1914-1916, p. 83, 8 de Octubre de 1916
Tomado de la traducción de David Stern en; Wittgenstein on Mind and Language*

Es pretensión de este trabajo abordar el problema de la formación de especies moleculares sencillas sobre los gránulos de polvo interestelar. El problema consiste en que los modelos propuestos para el origen de las especies moleculares son fundamentalmente dados por reacciones en fase gaseosa y en general, para las condiciones de temperatura y presión de las nubes interestelares, predicen abundancias moleculares menores y abundancias atómicas mayores de las derivadas a partir de observaciones espectroscópicas de algunas especies en ciertas regiones interestelares como por ejemplo las nubes interestelares densas. La existencia del polvo interestelar conduce a pensar en la importancia de los procesos catalíticos como posible alternativa de ayuda en la elucidación de las abundancias no explicadas. Para poder trabajar con esta opción es necesario saber qué es el polvo interestelar. Se supone que éste es en un principio una mezcla de silicatos y material gráfico que, a medida que la nube en la que se encuentra envejece, se recubre de hielos. Una posible forma de aporte a la solución del problema es utilizar la teoría usual de la

química cuántica para simular los procesos que ocurren en los gránulos interestelares.

Es así que el desarrollo de este trabajo se llevó a cabo en tres etapas:

Etapa uno: Investigación la reacción.

Etapa dos: Consideración de la reacción que se lleva a cabo sobre benceno.

Etapa tres: Consideración de la reacción sobre coroneno.

Con esto se busca inspeccionar si se presenta algún fenómeno catalítico(mas bien de reducción de energía de activación), identificar posibles relaciones y diferencias respecto a la reacción de producción de agua y confrontar la conveniencia de usar el benceno respecto al coroneno como modelo de catalizador gráfico o poliaromático. El benceno tiene la ventaja de tener un número menor de átomos, lo que representa un tiempo de cálculo considerablemente menor, y si los resultados obtenidos son de alguna forma escalables o confrontables con los del coroneno entonces se podría sugerir una metodología de trabajo con benceno para la realización de investigaciones preliminares del problema.

Es importante resaltar que las especies moleculares presentes en el medio interestelar del que se formó el proto-sistema solar pueden ser una clave importante en el origen y evolución de la vida¹, siendo crítica en este desarrollo, la presencia de las moléculas investigadas en este trabajo.

¹ Que cada día parece estar más cercana a perder su estatus geocéntrico

TABLA DE CONTENIDO

Prólogo

Lista de ilustraciones

Lista de tablas

Capítulo I: Introduccion

Emergencia de la astroquímica

El medio interestelar

Pequeña reseña historica

Química y el medio interestelar

Sobre los gránulos interestelares

¿Cuál es el origen del polvo?

¿De que se compone y como es la estructura del polvo?

La importancia de la astroquímica en el origen de la vida

Capítulo II: Fundamentos

Enfoque de supermoléculas

Consideraciones energéticas

Hardware y software

Tipos de cálculo

Capítulo III: Trabajo computacional como camino para buscar respuestas

Reacción $H_2 + OH \rightarrow H_2OH \rightarrow H_2O + H$

Verificación del estado

Reacción $H_2 + CN \rightarrow H_2CN \rightarrow HCN + H$

Benceno

Reacción sobre Benceno

Coroneno

Reacción sobre Coroneno

Relación entre constantes de velocidad

Adsorción de especies sobre Benceno

Adsorción de especies sobre Coroneno

Capítulo IV: Preguntas y respuestas

Capítulo V: Interrogantes por resolver

Glosario

Bibliografía

Indice

Apendices

LISTA DE FIGURAS

<i>Número</i>	<i>Página</i>
Figura 1.....	8
Figura 2.....	13
Figura 3.....	20
Figura 4.....	21
Figura 5.....	28
Figura 6.....	29
Figura 7.....	52

LISTA DE TABLAS

<i>Número</i>	<i>Página</i>
Tabla 1.....	18
Tabla 2.....	22
Tabla 3.....	22
Tabla 4.....	27
Tabla 5.....	27
Tabla 6.....	29
Tabla 7.....	29
Tabla 8 Tabla 9.....	30
Tabla 8 Tabla 9.....	30
Tabla 10 Tabla 11.....	31
Tabla 10 Tabla 11.....	31

Capítulo 1

Twinkle, twinkle, little star,
How I wonder what you are,
Up above the sky so high,
Like a diamond in the sky.
Jane Taylor
"Rhymes for the Nursery"
1806

INTRODUCCIÓN

Emergencia de la Astroquímica

En el mundo contemporáneo, el reconocimiento mundial de algún avance interesante de la ciencia genera un crecimiento significativo del tema y éste hasta puede llegar a formar un nuevo subsistema dentro de las ramas tradicionales de la ciencia. A lo que me refiero específicamente es al otorgamiento del premio Nobel de química de 1996 a Curl, Kroto y Smalley¹ como responsables de la síntesis en laboratorio de la molécula más popular sin lugar a dudas en el último decenio del siglo XX (i.e. Buckminsterfullereno o Pajoleno²). Sobre el Pajoleno es importante mencionar algo que en general no es tan conocido y es que la síntesis de esta sustancia ocurrió casualmente al tratar de simular las posibles condiciones de una región de formación de estrellas³, el resultado fue la obtención de varias especies, que hoy se conocen como fullerenos, con una predominante abundancia del C₆₀. Este descubrimiento ha permitido el nacimiento de nuevos campos como la nanotecnología, que se encuentra en un estado de desarrollo experimental⁴, con un promisorio futuro en el campo electrónico (nanoelectrónica). También hoy en día se habla de la química de los agregados grandes de carbono⁵ (large carbon cluster chemistry); es prudente mencionar además que tales avances constituyen un nuevo subsistema dentro de la química que podría llamarse química fina del carbón.

Lo que nos importa en este caso es que esto ha servido para llamar la atención sobre los trabajos que los astrofísicos vienen llevando a cabo desde cierto tiempo atrás, en lo que se conoce como medios interestelares, particularmente el trabajo concerniente a la naturaleza de las reacciones químicas. Es importante mencionar aquí que el trabajo al que nos referimos comenzó a tomar forma con los esfuerzos pioneros de Alexander Dalgarno⁶ y otros, bajo el nombre de astrofísica molecular a finales de los 60 siendo estos hombres en su mayoría físicos teóricos atómicos y moleculares. Al avanzar la teoría y con el crecimiento de su aceptación por parte de la comunidad científica se aumentó paulatinamente el número de químicos que trabajaban en esta, hasta formarse como un área en la que tanto los químicos como ciertos físicos se sienten cómodos. Con el desarrollo de la química cuántica y con la marcha acelerada de su brazo computacional, la astrofísica molecular parece seguir en este momento el mismo camino que la química cuántica ya recorrió; a lo que me refiero es a lo mismo que mencionaba Mulliken⁷ con respecto a los comienzos de la química cuántica, en donde la gran mayoría de esfuerzos en tal área era hecha por físicos y un número menor de químicos. En el presente se ve una gran interdisciplinariedad en la astroquímica seguramente debido a la cercanía de ésta con la pregunta básica del origen de la vida. Un ejemplo claro de tal caso es el

grupo de M. Greenberg⁸ o el de Allamandola en la NASA⁹. Así lentamente emerge y se generaliza el nombre de astroquímica.

El Medio Interestelar

Pequeña reseña histórica

Al final del siglo diecinueve se empezó a utilizar el espectroscopio para analizar la luz proveniente de las estrellas. Así en 1904, en un estudio de la estrella doble δ -Orionis se detectaron dos líneas de absorción de calcio ionizado (Ca^+). Estas líneas de absorción estaban muy bien resueltas y eran estacionarias, lo que indicaba que no podían ser provenientes de la estrella, pues las líneas de absorción estelares no producen una resolución bien definida debido al efecto doppler periódico, característico de las líneas espectrales asociadas a sistemas estelares binarios rotantes y cuya velocidad relativa varía de acuerdo al movimiento orbital, haciendo que las líneas aparezcan difusas. En consecuencia el calcio debía provenir del espacio interestelar. Poco tiempo después se detectaron también líneas pertenecientes a Ca, Fe, Ti^+ y K en el ISM².

Desde 1911 V.F.Hess empezó a estudiar una radiación altamente energética que se había descubierto unos años antes y de la cual no se había podido establecer su procedencia. A Hess³ se le ocurrió ascender con electroscópios en globos y observó que a medida que el globo subía, la radiación era más intensa, por lo que sugirió que tal radiación provenía del espacio exterior.

Con el descubrimiento de los átomos interestelares y de los rayos cósmicos, se empezó a sospechar que podían existir moléculas interestelares y en 1937 se descubrieron las líneas espectrales del CH a partir de la comparación con líneas previamente obtenidas en el laboratorio¹⁰. Entre 1941 y 1942 se descubrió CN y CH^+ . La existencia de estas moléculas inestables en condiciones terrestres, llevó a pensar que su existencia solo era posible bajo condiciones de altas energías, por lo que se supuso que en el ISM solo era posible encontrar especies moleculares inestables y que por ende éste debía tener en general unas condiciones inhóspitas.

Hacia 1926 Eddington había hecho conjeturas¹¹ sobre la posible existencia de grandes nubes de polvo en el ISM que podrían dar cierta protección contra la destructiva radiación UV proveniente de estrellas cercanas. Pero desgraciadamente en ese momento las nubes oscuras sólo se podían estudiar por medio de técnicas ópticas y tendrían que esperar hasta el desarrollo de la radioastronomía.

² I.S.M. = InterStellar Medium, Medio InterEstelar

³ Hess obtuvo el premio Nobel de Física en 1936 por su trabajo con los rayos cósmicos.

En 1933 el ingeniero Karl Jansky descubrió que además de los rayos cósmicos que llegan a la tierra, también llegan ondas de radio. Jansky se dio cuenta de esto desprevenidamente mientras estudiaba la interferencia en las comunicaciones de radio terrestres, pero no fue sino hasta 1937 que Grote Reber construyó el primer radiotelescopio en Chicago¹². La tecnología desarrollada en la segunda guerra mundial, primordialmente con respecto al radar, dio un gran impulso a la radiotelescopía al acabarse la guerra.

La construcción hacia 1950-1970 de los primeros radiotelescopios destinados exclusivamente a la astronomía llevaría posteriormente a quitarle peso a la suposición anterior sobre un medio interestelar donde sólo existían condiciones hostiles ya que la radioastronomía ha permitido identificar un numero considerable de especies estables que para las moléculas sólo producen emisiones rotacionales debido a la baja temperatura del medio en que se encuentran, como es el caso en las nubes moleculares densas, las cuales se encuentran a temperaturas inferiores a 50 K¹³.

Dentro de estas especies estables detectadas están el OH(1963)¹⁴, NH₃(1968)¹⁵, H₂O(1968)¹⁶, H₂CO(1969), H₂(1970), HCN(1970), HCOOH(1970), CH₃OH(1970) que menciono para resaltar que son moléculas muy familiares para cualquier químico, lo que ademas sirve de argumento para revivir la vieja discusión sobre la universalidad de las leyes de la química y la física.

Química y el Medio Interestelar

La materia detectable del universo se encuentra en las estrellas y en el medio interestelar. Este último está organizado en grandes estructuras de 1-100 pc⁴ conocidas como nubes interestelares(Fig. 1), las cuales están compuestas de gas y polvo. Estas nubes se clasifican en 2 grupos principales; difusas y densas. Las nubes difusas poseen densidades de gas entre 10 y 1000 partículas por cm⁻³($10 \leq n \leq 1000$ n en cm⁻³), baja extinción⁵ en el visible y temperaturas entre 50-100 K. El gas es en su mayoría de naturaleza atómica. Las nubes densas(moleculares) tienen densidades "altas" entre $10^3 \leq n \leq 10^6$ cm⁻³, alta extinción en el visible y temperaturas por debajo de 50 K. Las nubes que se encuentran entre estos dos extremos se conocen como translúcidas. Otros objetos de importancia en el medio interestelar son, las nubes gigantes, regiones HII, regiones fotón-dominadas, envolturas(o envolventes) estelares ricas en carbono y otras.

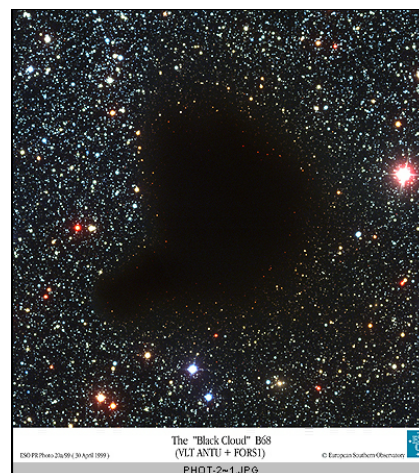
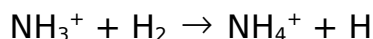


Figura 1

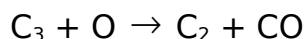
⁴ 1 parsec(pc) = 3.26 años luz

⁵ La extinción lumínica se puede entender como el resultantede la suma de la dispersión y la absorción.

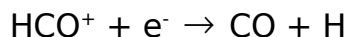
Se cree que la química en el ISM ocurre principalmente en fase gaseosa debido a que la abundancia de las especies gaseosas en las galaxias es de alrededor del 99% con respecto a un 1% del polvo. Hasta hace poco se suponía que las reacciones predominantes en la formación de moléculas en el ISM eran las **ion-moleculares**, por ejemplo¹⁷:



debido a que la gran mayoría de este tipo de reacciones no presentan barreras de energía de activación. Ultimamente se está investigando la importancia de las reacciones del tipo **neutra-neutra**, por ejemplo:

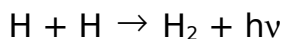


que por requerir altas energías de activación para llevarse a cabo, se consideraron inicialmente como poco probables para la temperatura y presión del medio interestelar. Al tener en cuenta influencias externas tales como fotones de alta energía y reacciones que involucran radicales, los cuales pueden disminuir significativamente las barreras de activación¹⁸ o hasta hacer que estas no se presenten¹⁹, las reacciones del tipo neutra-neutra se vean ahora como factibles. Es importante también mencionar que para el caso de las reacciones que presentan barreras de activación hay ocasiones en que el efecto túnel puede contribuir de manera significativa en las constantes de velocidad. Otras reacciones en fase gaseosa que no se pueden dejar de lado son las de **recombinación**, por ejemplo:

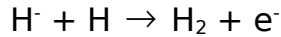
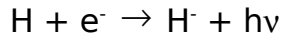


de las cuales se obtienen moléculas neutras, al recombinarse iones moleculares positivos y electrones. Las reacciones de recombinación son disociativas y se piensa que son el paso final en la síntesis de moléculas poliatómicas interestelares a partir de cadenas de reacciones ion-moleculares.

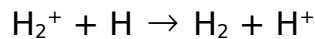
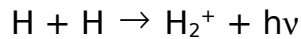
Pero aunque los mecanismos en fase gaseosa explican la presencia de la mayoría de las moléculas detectadas hasta el momento, no son suficientes para explicar la abundancia de todas las especies que se han detectado en el ISM. Por tal razón se ha sugerido que se pueden producir ciertas especies gracias a la existencia de gránulos de polvo^{20,21} que actúan como catalizadores. Es de resaltar acá que se supone que el primer paso en la química interestelar es la producción de especies diatómicas, en especial H_2 (Especie molecular mas abundante en el universo). Observaciones en búsqueda de hidrógeno atómico hechas en nubes densas no detectan la presencia de este, con excepción de un halo difuso que rodea a la nube, de modo que para explicar esto, es posible que exista algún mecanismo eficiente de conversión de H a H_2 el cual sí se detecta en gran cantidad, especialmente en el interior de tales nubes. En la fase gaseosa tal conversión podría ocurrir gracias a la reacción de asociación radiativa:



excepto que los cálculos para tal reacción predicen una eficiencia insuficiente para resolver el problema. Los procesos iónicos competitivos al anterior,



y



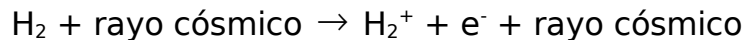
también son ineficientes, debido a la baja densidad de electrones libres en las nubes densas.

Debido a que los mecanismos anteriores no explican satisfactoriamente la existencia del H_2 , entonces se ha supuesto que el mecanismo dominante para la formación de éste es:

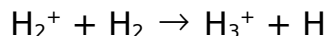


La energía en exceso producida por la reacción se va a los modos fonónicos del gránulo. Posteriormente el H_2 se puede desorber térmicamente y una vez se ha producido una cantidad suficiente de éste, se asegura el desarrollo de una abundante química en fase gaseosa.

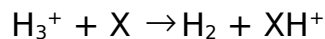
Los procesos ion-moleculares comienzan en el interior de las nubes densas principalmente a través de la ionización por rayos cósmicos, siendo la reacción más importante en este caso:



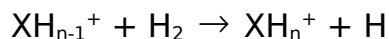
Debido a la gran abundancia de H_2 con respecto a las demás especies, si hay algo que pueda reaccionar con éste es seguro que así lo va a hacer. Luego los iones H_2^+ se convierten inmediatamente en H_3^+ :



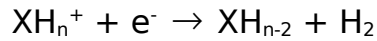
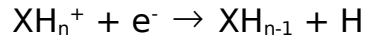
Los iones H_3^+ no reaccionan con el H_2 y en cambio sufren reacciones de intercambio protónico con especies neutras X:



X puede ser O, C, CO, S, Si, N_2 , o SiO_2 . Después del intercambio protónico se pueden formar iones más complejos a través de reacciones de abstracción de hidrógeno:



La secuencia termina cuando los iones no siguen reaccionando con el H_2 . El ion terminal de la secuencia es entonces neutralizado por recombinación:



Con excepcion del H_3^+ las reacciones de recombinación son rapidas.

La actividad realizada hasta el momento en astroquímica sugiere que la mejor manera para entender la abundancia de algunas de las especies que han sido descubiertas(118²² hasta el momento), es gracias a la existencia de procesos catalíticos, tanto directos, como indirectos. Un ejemplo claro es el caso del H_2 anteriormente expuesto. En cuanto al problema de la explicación detallada de la formación catalítica del hidrógeno molecular se encuentra gran cantidad de literatura que pretende, desde un enfoque principalmente dado por la teoría de colisiones, explicar su abundancia, formulando ecuaciones cinéticas(ver por ejemplo²³).

Sobre los gránulos interestelares.

Se puede decir que la motivación histórica principal para considerar el estudio del polvo interestelar fue su relación con la determinación de las distancias estelares al reconocer que éste producía un oscurecimiento no solo en las nubes oscuras visibles, como la de la figura 1, sino también en regiones aparentemente claras, haciendo que el brillo aparente de las estrellas observadas se redujera y por consiguiente afectara la determinación de distancias. La evidencia principal de la extinción producida por el polvo interestelar fue la discrepancia entre la medida de la temperatura estelar hecha por medios espectroscópicos y la obtenida a partir del índice de color, pues el primero es relativamente independiente de la extinción producida por el polvo. Al descubrirse la existencia del polvo fue necesario incluirlo en las teorías de estructura galáctica.

¿Cuál es el origen del polvo?

No todas las estrellas pueden producir polvo interestelar, se piensa que sólo las estrellas rojas gigantes cercanas a su final, pueden expulsar una cantidad de elementos "metálicos"⁶ que a medida que se alejan de la superficie sienten la acción de dos fuerzas. La presión debida a la radiación hace que la materia se aleje de la superficie estelar y la gravedad trata de retenerla. Ya que estas dos fuerzas decrecen con el inverso del cuadrado del radio, la velocidad de las partículas es casi constante en función del radio. La temperatura radiativa y la densidad de partículas son también inversamente proporcionales al cuadrado del radio. Si las condiciones son adecuadas (densidad de partículas suficientemente alta para que existan colisiones frecuentes y temperatura suficientemente baja para que las colisiones sean inelásticas y de baja energía (~800K)), a cierto radio de la estrella los átomos y moléculas simples empiezan a crecer para formar moléculas de mayor tamaño o agregados moleculares. Este es el comienzo del polvo interestelar. Este polvo continua alejandose gracias a la presión radiativa, enfriandose mas y creciendo. En cierto punto la densidad de partículas disminuye tanto que los gránulos de polvo no crecen más.

¿De qué se compone y cómo es la estructura del polvo?

Hay varias hipótesis sobre la composición del polvo interestelar y por lo general éstas cambian al cabo de unos pocos años de acuerdo con los hallazgos observacionales, de laboratorio y con el avance en las teorías que dependen del tipo de polvo. Se pueden encontrar libros o artículos que sugieren una composición o estructura del polvo que en posteriores publicaciones (~ 5 años) se encuentra rebatida. En general las teorías sobre la composición se fundamentan en tratar de simular el perfil que resulta de comparar la extinción lumínica con respecto al numero de onda (Ilustración 2²⁴) utilizando datos experimentales y teóricos. Tanto los datos experimentales como los teóricos provienen de hacer una suposición inicial sobre la composición y estructura del polvo y luego ver como se correlacionan los resultados obtenidos con los datos de observación astronómica dependiendo esto por supuesto de los datos que se tienen previamente con respecto a la estrella , por ejemplo si ésta es rica en carbono o si es rica en oxígeno.

⁶ Entendiéndose por elemento metálico en astronomía, todo aquel que es mas pesado que el He.

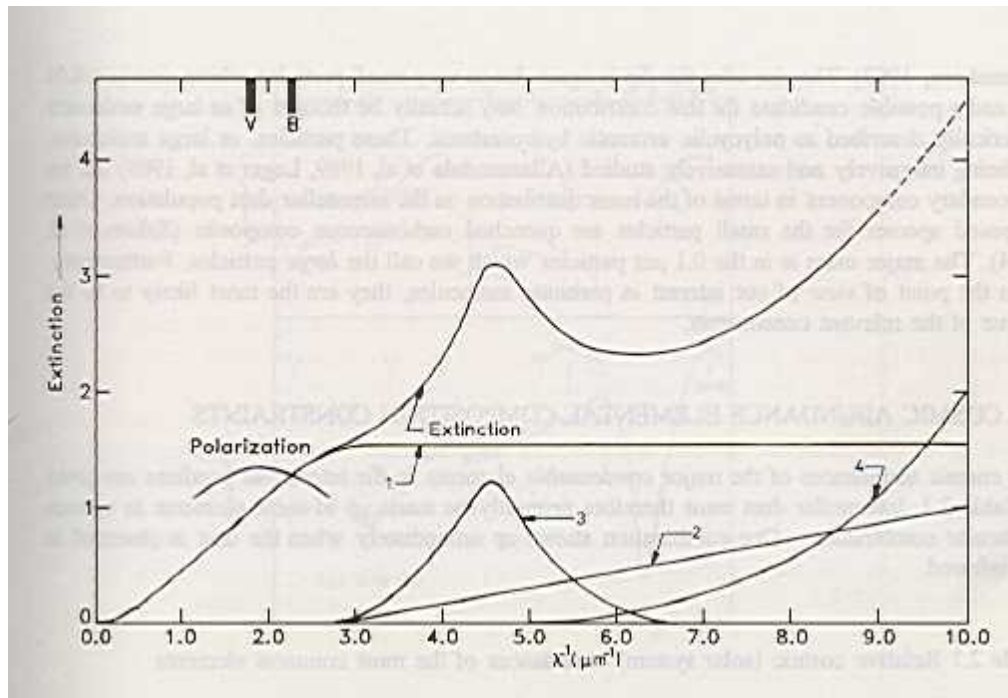


Figura 2

La conjetura mas aceptada actualmente con respecto a la composición del componente mayor del polvo interestelar sostiene que tiene un núcleo silícico que está recubierto de carbón y que, dependiendo de la temperatura del medio en el que se encuentre, puede estar recubierto con hielos.

Con respecto al carbón es importante mencionar que no hay una teoría clara sobre su estructura y por lo tanto este puede poseer estructura cristalina, microcristalina, o amorfa²⁵. De la existencia de los gránulos no hay evidencia directa hasta el momento, solo evidencia indirecta de estructuras encontradas en meteoritos²⁶, o deducidas de la composición de la cola de algunos cometas. En este momento una misión de la NASA que partio el 7 de febrero de 1999 y que se planea regrese en el año 2006, llamada Stardust²⁷, tiene como objetivo entre otros el de traer a la tierra polvo interestelar de origen tanto cometario como del vecindario del sistema solar.

La importancia de la Astroquímica en el origen de la vida.

El preguntarse sobre el origen de la vida ha sido una de las más grandes preocupaciones del hombre. Con el paso de los siglos una de las respuestas a tal preocupación empezó a darse con el de Aleksandr Oparin en 1922. Oparin propuso que la atmósfera primitiva de la tierra debió ser muy distinta de la actual. Esta debía ser rica en metano, amoníaco y agua, además ser pobre en oxígeno haciéndola reductora en contraste con el ambiente oxidante presente.

Inspirado por la lectura de Oparin el estudiante de doctorado Stanley Miller en la universidad de Chicago tuvo la idea, a comienzos de los años cincuenta de mezclar CH_4 , NH_3 , H_2 y H_2O y sometió estos componentes a descargas eléctricas y a temperaturas que simulaban las condiciones de la tierra primitiva, lo que obtuvo fue una mezcla de aminoácidos y de otras moléculas orgánicas. Con esto Miller demostró que las moléculas precursoras de la vida se podían generar en condiciones abióticas y con esto impulsó el desarrollo de lo que se llamó química prebiótica.

Después del trabajo de Miller muchos investigadores han trabajado en el campo de la química prebiótica y se puede decir que hasta hace poco existían dos posiciones, una que sostenía que las moléculas principales para el origen de la vida se habían creado en la tierra primitiva²⁸ y otra que contempla la posibilidad de que éstas sean de origen interestelar. La especulación educada ha llegado hasta a sugerir un origen marciano de la vida en la tierra²⁹.

Dentro del interés por la posible injerencia de las moléculas interestelares en el origen de la vida terrestre, en 1960 el científico de la universidad de Houston Juan Oró basándose en la reciente detección cometaria de HCN y NH_3 mezcló estos dos reactivos en solución acuosa y los mantuvo en calentamiento de 90°C por 24 horas obteniendo adenina. Este fue el primer experimento que involucro a las moléculas interestelares y desde entonces la relación de la astroquímica con el origen de la vida ha cobrando importancia. Actualmente hay una fuerte corriente que sostiene que el origen de los océanos en la tierra es debido a los cometas que se formaron a partir de la acreción del polvo interestelar, por lo que la astroquímica ha empezado a involucrarse directamente en la respuesta a la pregunta sobre el origen de la vida.

Capítulo 2

FUNDAMENTOS

En la literatura consultada se pretendió buscar estudios similares al realizado en esta tesis, encontrando sólo un artículo que hace referencia al sistema coroneno-hidrógeno, con respecto a la migración de hidrógeno activado sobre metales del grupo del Pt a soportes inorgánicos, para entrar a tomar parte en reacciones de hidrogenación, lo que se conoce como riego de hidrógeno(HS⁷). En este mismo artículo se resalta la inexistencia de simulaciones químico-cuánticas de este tipo de fenómeno sobre el coroneno³⁰.

Nosotros tampoco encontramos ningún tipo de trabajo que realice simulaciones como las que se trabajan en esta tesis y menos en relación con las posibles reacciones de este tipo que se puedan dar en el ISM.

Enfoque de Supermoléculas

Para describir un sistema de núcleos y electrones en estados estacionarios, la química cuántica supone que es necesario obtener una función de onda dependiente de las coordenadas de estos dos tipos de partículas resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Para esto es necesario hacer una separación de las variables nucleares y electrónicas, lo que es posible si se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer. Con esta aproximación no terminan todas las dificultades para resolver el problema molecular, todavía hay mas complicaciones como la solución de los términos electrónicos que pueden ser resueltos utilizando la aproximación de Hartree-Fock, además las ecuaciones resultantes de tal aproximación no tienen una solución obvia y es necesario utilizar el método de Roothaan y también el de campo autoconsistente.

Siguiendo el procedimiento anterior⁸ y con la ayuda del computador, uno puede estudiar cualquier sistema de núcleos y electrones, pudiéndose obtener una hipersuperficie de energía potencial independientemente de si las partículas que conforman el sistema lleven a

⁷ HS = Hydrogen Spillover

⁸ Este procedimiento se puede encontrar en una cantidad apreciable de textos de química cuántica y no se considera necesario repetirlo acá.

configuraciones energéticamente estables o no. A esta descripción del conjunto de partículas se le denomina supermolécula.

Es importante recordar que esta hipersuperficie no es más que un artefacto del cual se puede obtener información valiosa utilizando el cálculo diferencial. Es así que para describir puntos importantes en ella, se utilizan los algoritmos que vienen en los programas de química computacional por medio de los cuales se busca que el gradiente de energía de acuerdo a las variaciones de geometría sea 0, es decir que:

$$\nabla E = 0$$

Hallando así los puntos críticos de la superficie.

De todos los puntos críticos, los que nos interesan en la superficie son los mínimos y los puntos de silla de primer orden que se pueden caracterizar con el criterio de la matriz hessiana o de segundas derivadas:

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j}$$

Si los valores propios son todos positivos entonces se tiene un mínimo y si uno y solo uno de los valores propios es negativo, entonces se tiene un punto de silla de primer orden.

A los mínimos se los identifica como configuraciones estables, y la configuración nuclear asociada se denomina geometría optimizada. Los puntos silla de primer orden se asocian con estados de transición.

Consideraciones energéticas

Para realizar la comparación de energías con respecto a la reacción en la que no se tiene en cuenta al benceno ni al coroneno, que de ahora en adelante vamos a llamar “reacción sola(s)”, simplemente se realizó una sustracción de la energía del benceno y del coroneno según fuera el caso, así que las energías en general son de la forma:

$$E(X) = E(X + \varphi) - E(\varphi)$$

$$E(X) = E(X + \chi) - E(\chi)$$

con

$X = H_2, OH, H_2OH, H_2O$ y H .

$\phi = \text{Benceno}$

$\chi = \text{Coroneno}$

Donde las geometrías de X , ϕ y χ se optimizaron por separado para cada base y en el caso de $X + \phi$ ó χ no se optimizó sino que simplemente se tomaron las geometrías optimizadas de las partes y se colocaron a una distancia r en una configuración convenientemente escogida (Fig. 3 y Fig. 4) y se calculó la energía.

Las energías de reactivos y productos se obtienen sumando las especies respectivas:

$$E. \text{ reactivos} = \sum_{i=1}^n Ea_i$$

donde $a_i = H_2, OH$

$$E. \text{ productos} = \sum_{j=1}^n Eb_j$$

y $b_j = H_2O, H$

Para las constantes de velocidad utilizamos la ecuación de Arrhenius,

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Suponiendo que la constante preexponencial es igual para todos los casos, la relación entre constantes toma la forma:

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{-(Ea_1 - Ea_2)}{RT}}$$

Aunque en la tesis no se hace un tratamiento de la teoría del estado de transición, sí se pueden utilizar ciertos conceptos dados por ésta para realizar un análisis cualitativo de la reacción utilizando la aproximación de las supermoléculas. Luego se asume como aproximación a la energía de activación la barrera de potencial entre los reactivos y el estado de transición. Con respecto a la energía de enlace algo se debe poder decir, y con respecto a los estados atractivos y dispersivos estos primeros son los que tienen energía de especies separadas más alta que la energía de las moléculas.

Hardware y Software

En el discurso que Robert S. Mulliken dio en 1967 al recibir el premio Nobel dijo que la única limitante para realizar cálculos que tuvieran en cuenta todos los electrones de una molécula era el elevado costo del tiempo computacional y también resaltó como en un futuro no muy lejano este tiempo se volvería trivialmente pequeño. Hoy, cálculos mucho mayores que los intentados por Mulliken, se hacen en tiempos trivialmente pequeños.

Un hecho simpático con el que se encuentra el químico que realiza cálculos químico-cuánticos hoy en día es el de demorar un tiempo mayor en realizar una entrada para correr un cálculo que el tiempo de cálculo en sí. Este no es el caso general, por supuesto, pero con cada día que pasa esta experiencia se aumenta a un número mayor de cálculos que en un momento fueron considerados como dispendiosos y por consiguiente costosos, y con respecto al costo para realizar cálculos computacionales éste ha disminuido en gran parte gracias al imparable avance en los procesadores utilizados en los computadores personales. Hoy en día estos compiten a la par con las otrora poderosas y costosas estaciones de trabajo.

Este trabajo de tesis fue realizado casi exclusivamente utilizando un computador personal con procesador Pentium Pro de 200Mhz, 32Mb de memoria RAM, 4Gb de memoria en disco duro y 256Kb de memoria caché utilizando la adaptación para computador personal del programa GAMESS-US³¹ por Alex Granovsky llamado pc-gamess³².

La otra parte fue realizada en una estación de trabajo Silicon Graphics Octane con dos procesadores risc10000 y sistema operativo irix6.4 con la última versión del programa GAMESS-US para este tipo de máquinas.

Es importante mencionar que recientemente el grupo de química teórica adquirió un computador personal con procesador Pentium III de 600Mhz y se corrieron algunos de los cálculos realizados en la estación de trabajo anteriormente mencionada obteniéndose tiempos de cálculo muy cercanos, lo que es impresionante considerando que el computador personal sólo utiliza un procesador.

Para hacer más claro el caso de la disminución en el costo del tiempo de cálculo con respecto al avance en los procesadores se puede ver la siguiente tabla:

E.Lewars
Single-point RHF / 631G(p) sym-triamino-trinitro-benceno 282 funciones base.

Tabla 1

Año	Tiempo	Código	Maquina
1967	200 años, si corria	Polyatom	CDC 1604
1980	1 semana, si corria	G80	VAX 11 / 780
1988	1 hora	G88	Cray Y-MP

1988	4.5 horas	G88	IBM RS / 6000(550)
1992	1 hora	G92	IBM RS / 6000
1992	20 horas	G92W	486 DX / 50
1992	9 minutos	G92	Cray Y-MP
1992	4.5 minutos	G92	Cray C90
1999	22.6 minutos	pc-gamess	P III / 600 MHz

Con todo esto pretendemos mostrar como hoy en día realizar cálculos computacionales no es muy costoso y estos están a la mano de cualquier químico con un computador personal y con el suficiente interés como para adquirir un programa como el pc-gamess que es gratuito y el único costo es el del tiempo de conexión con el servidor que lo distribuye a través de internet.

Para la visualización de las geometrías moleculares se utilizó el programa gratuito Molden y el paquete comercial Chem3D y para la realización de las gráficas tridimensionales se utilizó el software también gratuito Gnuplot.

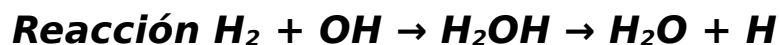
Tipos de Cálculo

Utilizando el hardware y software anteriormente descrito se realizaron cálculos ab initio RHF y ROHF utilizando las bases STO-3G y 6-31G*.

Capítulo 3

TRABAJO COMPUTACIONAL COMO CAMINO PARA BUSCAR RESPUESTAS

Realizando cálculos ab initio utilizando las bases STO-3G³³ y 6-31G*³⁴ se intenta buscar una primera descripción de lo que pasaría con una reacción particular considerando una posible vía catalítica debida a la presencia de un gránulo de polvo modelo.



Esta reacción se escogió porque podía ser una posible vía de producción de agua sobre el benceno o coroneno lo que puede ayudar en la explicación de la existencia de hielos sobre las partículas de polvo interestelar, y debido a la existencia comprobada espectroscópicamente de las especies que intervienen en la reacción en el medio interestelar.

Gracias a que las especies que intervienen en la reacción son sólo de algunos cuantos átomos una descripción de la hipersuperficie de energía potencial es posible en un tiempo de cálculo corto utilizando el pc-gamess. Las configuraciones nucleares correspondientes a los mínimos de la hipersuperficie son fáciles de obtener, pero la configuración nuclear correspondiente al punto de silla es un tanto mas complicado. Teniendo esto en mente se tomó la siguiente configuración nuclear para el estado de transición:

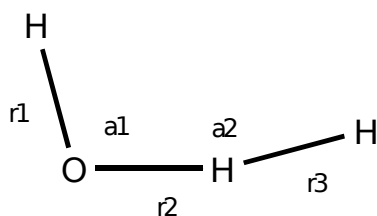


Figura 3

y se variaron las distancias r_2 y r_3 con todas las otras coordenadas fijas y se obtuvo la siguiente gráfica:

Contorno de hipersuperficie de energía potencial para H_2OH
base STO-3G

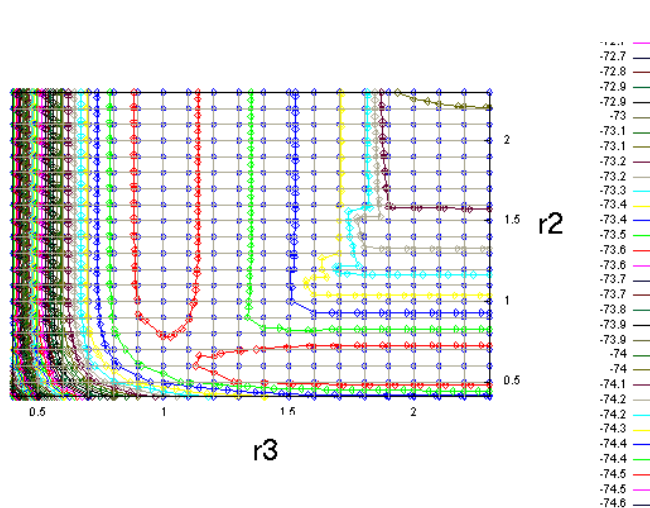


Figura 4

que nos permitió obtener una geometría de arranque para que el programa pudiera localizar el punto de silla.

De la búsqueda de los puntos críticos se obtuvieron los siguientes resultados que se recopilan en las siguientes tablas:

Tabla 2

Energías(Hartrees)	Base		
Especie	STO-3G	6-31Gp	Walch & Dunning
H2	-1,11751	-1,12683	-1,15123
OH	-74,36370	-75,37837	-75,48933
H2OH	-75,40295	-76,45114	-76,62899
H2O	-74,96590	-76,01075	-76,16492
H	-0,46658	-0,49823	-0,49973
Reactivos	-75,48120	-76,50520	-76,64056
TS	-75,40295	-76,45114	-76,62899
Productos	-75,43248	-76,50898	-76,66465
Ea(hartrees)	0,07825	0,05406	0,01157
Ea(KJ/mol)	205,41755	141,89682	30,37125
Ea(Kcal/mol)	49,09597	33,91415	7,25890

Tabla 3

Geometrías	Coordenadas				
STO-3G	r1	r2	r3	a1	a2
H2	0,712	-----	-----	-----	-----
OH	1,013	-----	-----	-----	-----
H2OH	0,997	1,088	0,969	99,17	170,90
H2O	0,989	0,989	-----	100,03	-----
6-31Gp	r1	r2	r3	a1	a2
H2	0,730	-----	-----	-----	-----
OH	0,958	-----	-----	-----	-----
H2OH	0,955	1,171	0,889	101,12	168,52
H2O	0,947	0,947	-----	105,50	-----
Walch & Dunning	r1	r2	r3	a1	a2
H2	0,756	-----	-----	-----	-----
OH	0,975	-----	-----	-----	-----
H2OH	0,986	1,335	0,857	97,60	165,00
H2O	0,975	0,975	-----	104,20	-----
Experimental	r1	r2	r3	a1	
H2	0,741	-----	-----	-----	
OH	0,971	-----	-----	-----	
H2O	0,958	0,958	-----	104,50	

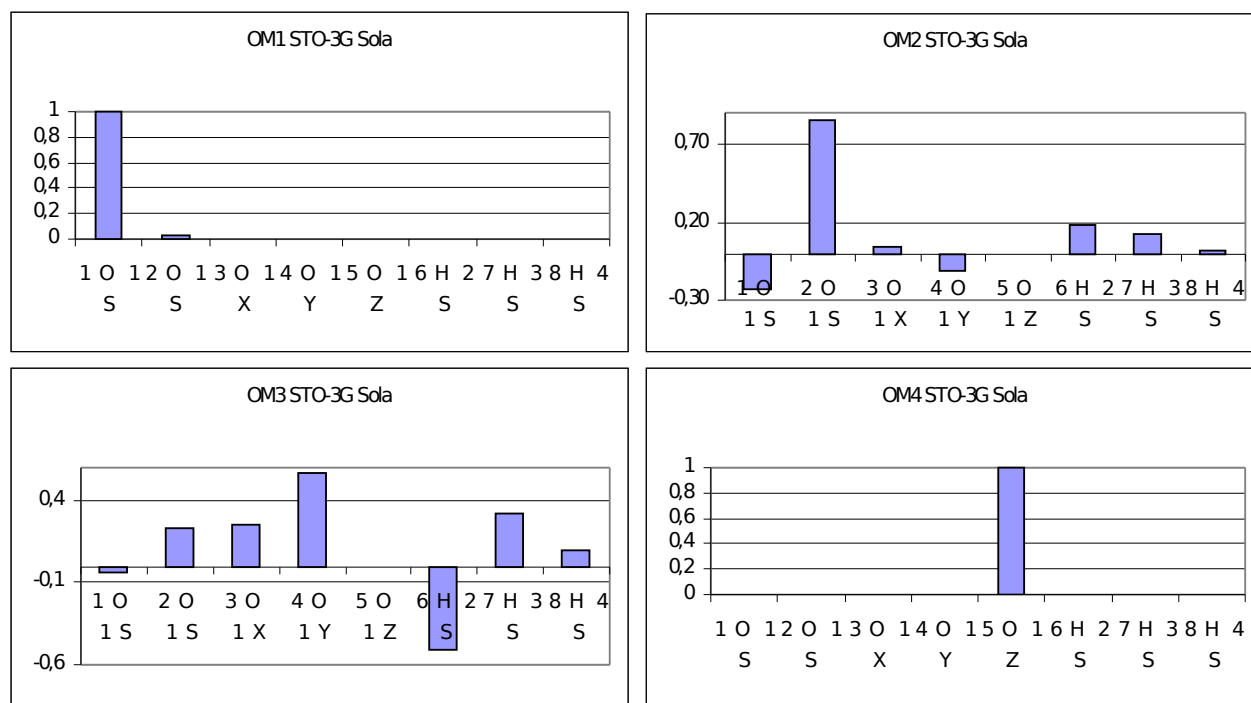
Ademas de los datos obtenidos tambien se muestran para comparación los obtenidos en un estudio detallado de la reacción en cuestión³⁵ que utiliza el método POL-CI de gran escala(basado en funciones de onda GVB utilizando bases DZP y TZP). Los datos experimentales son de las JANAF Thermochemical Tables, Natl. Stand. Ref. Data Ser. Natl. Bur. Stand. **37** (1970) y provienen del artículo de Walch y Dunning.

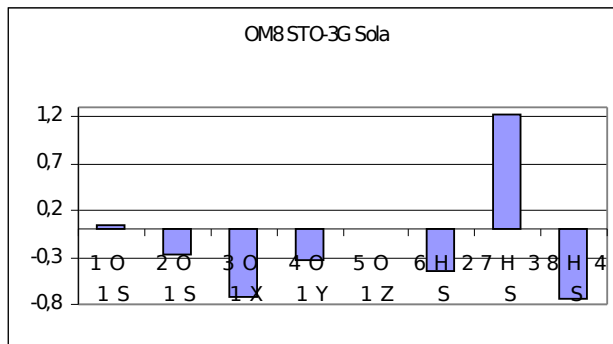
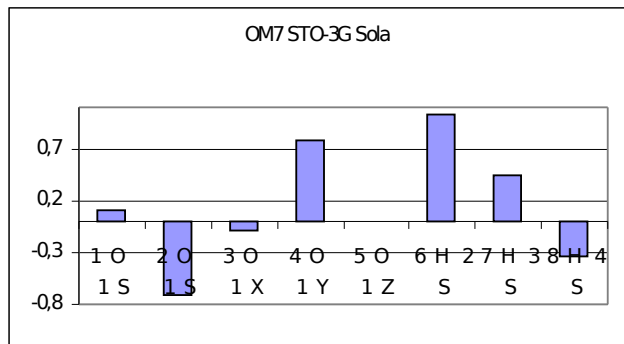
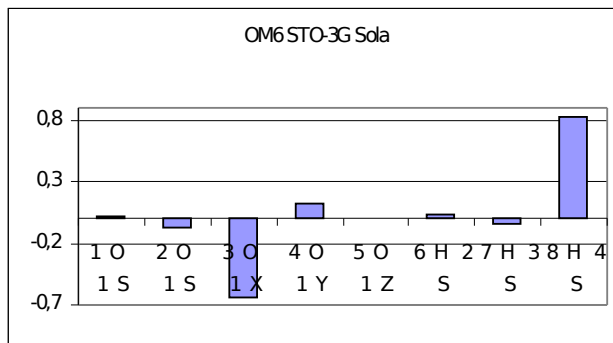
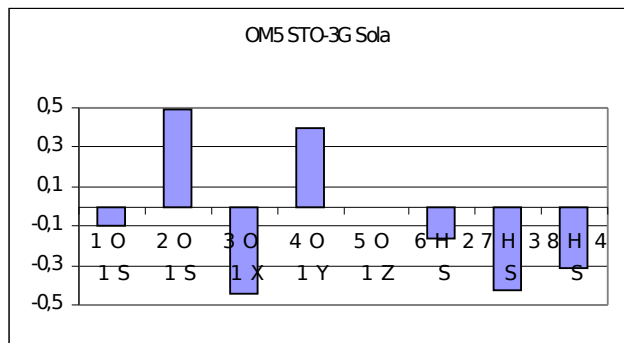
Verificación del estado

Ya que el estudio de la reacción se centró en gran parte en la geometría del estado de transición obtenido para el caso de la reacción sola, se realizó una verificación somera para ver si el estado en el que se encontraba éste variaba cuando se consideraba sobre el benceno o coroneno, esto se hizo analizando los orbitales moleculares correspondientes al estado de transición sólo, con benceno y coroneno.

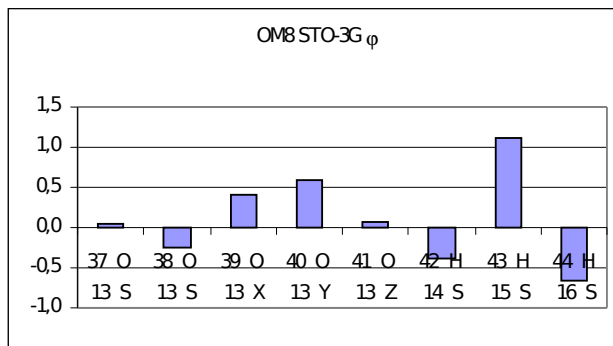
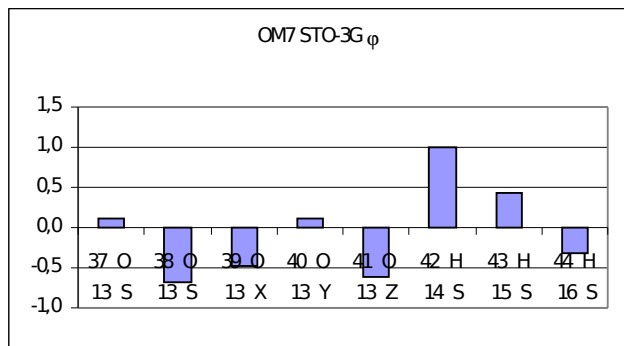
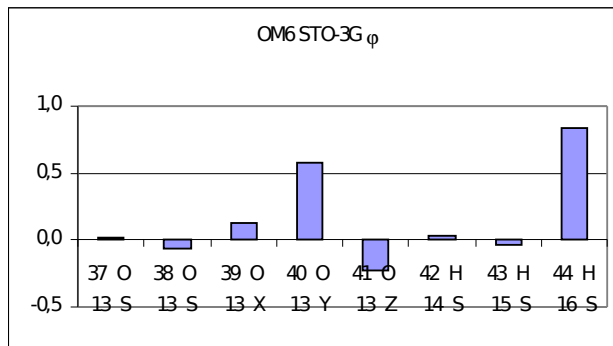
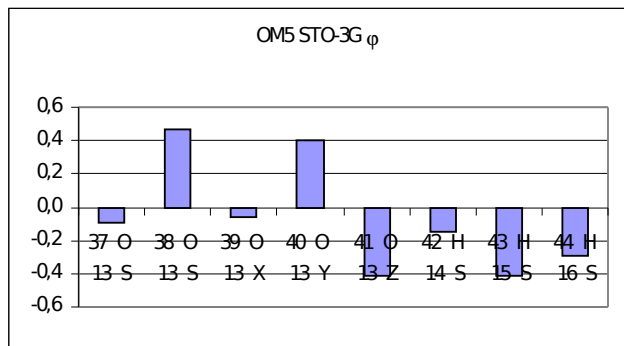
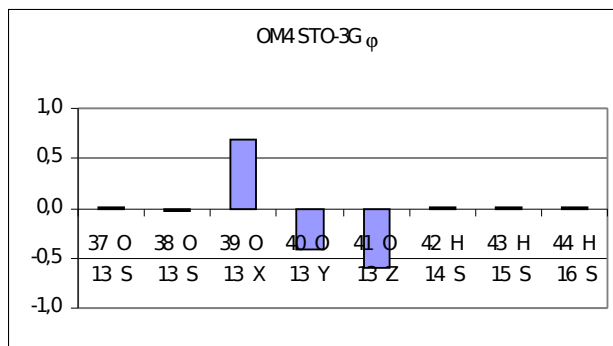
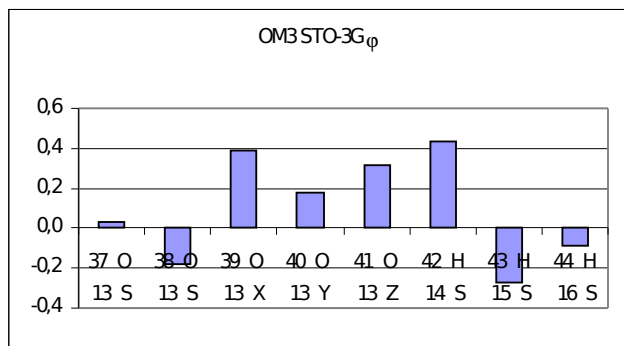
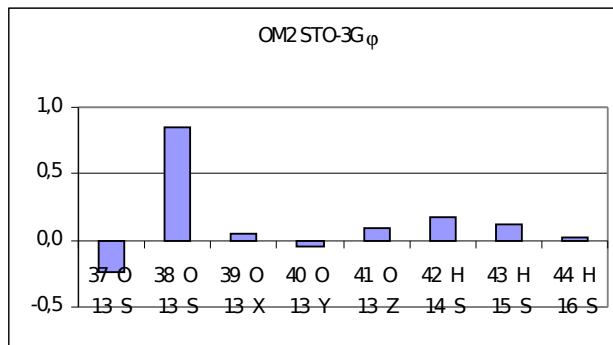
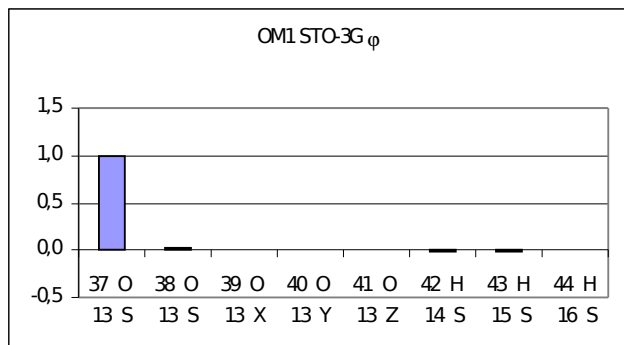
Para tal análisis resulta practica la siguiente comparación gráfica de los coeficientes resultantes de la combinación lineal para formar orbitales moleculares para cada caso:

Orbitales para el caso del H₂OH solo:





Orbitales para el caso del H_2OH sobre benceno:



Orbitales para el caso del H₂OH sobre coroneno:



Donde es claro, que aun cuando los valores de los coeficientes no se encuentran normalizados y que hay casos en que los ejes de coordenadas están invertidos se puede decir que los orbitales moleculares son análogos para los tres casos, luego las funciones de onda construidas a partir de estos serán aproximadamente iguales y entonces se está hablando de un mismo estado de transición en las tres etapas del estudio.

Reacción $H_2 + CN \rightarrow H_2CN \rightarrow HCN + H$

Además de la reacción de producción de agua también se pretendía analizar la posible producción de HCN, por su importancia en la química prebiótica. Para esta reacción se siguieron consideraciones análogas a las ya expuestas para el agua y se obtuvieron los siguientes resultados

Tabla 4

Energías(Hartrees)	Base	
Especie	STO-3G	6-31Gp
H ₂	-1.11751	-1.12683
CN	-90.99754	-92.19015
H ₂ CN	-92.08465	-93.29622
HCN	-91.67521	-92.87520
H	-0.46658	-0.49823
Reactivos	-92.11505	-93.31697
TS	-92.08465	-93.29622
Productos	-92.14179	-93.37343
Ea(hartrees)	0.03040	0.02075
Ea(Kj/mol)	79.79885	54.47666
Ea(Kcal/mol)	19.07238	13.02023

Tabla 5

Geometrías	Coordenadas				
STO-3G	r1	r2	r3	a1	a2
H ₂	———	———	0,712	———	———
CN	1,165	———	———	———	———
H ₂ CN	1,160	1,362	0,825	180,00	180,00
HCN	1,153	1,070	———	180,00	———
6-31Gp	r1	r2	r3	a1	a2
H ₂	———	———	0,730	———	———
CN	1,137	———	———	———	———
H ₂ CN	1,137	1,472	0,806	180,00	180,00
HCN	1,059	1,133	———	180,00	———

Donde:

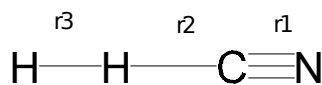


Ilustración 1

El HCN es una de las moléculas sobre las que hay una gran cantidad de trabajo en astroquímica debido a que es la molécula precursora de las especies del tipo HC_nN que se han identificado en las nubes difusas y son de las moléculas mas grandes encontradas en tal medio siendo la más grande de todas las observadas hasta el momento la molécula HC_7N .

Se sugiere hacer una búsqueda mas exhaustiva de posibles estudios de esta reacción ya que en la literatura consultada estos no se encontraron.

Benceno

Para realizar una simulación del gránulo de polvo que se supone grafitoide, se utilizaron tanto benceno como coroneno. La idea de utilizar el benceno es buscar posibles relaciones del modelamiento de la reacción sobre éste. Con las realizadas sobre el coroneno, para ver si es posible realizar cálculos utilizando sólo el benceno, lo cual rebajaría sustancialmente el tiempo de maquina y por consiguiente los costos.

Para tal fin es necesario obtener las configuraciones nucleares de tales moléculas, lo que se hizo utilizando los algoritmos de optimización de geometrías del programa pc-gamess, siguiendo ademas la comprobación estandar de tales puntos críticos por medio del análisis de la matriz hessiana. También se incluyen datos cristalográficos obtenidos de la Base de datos de Cambridge(CSD)³⁶:

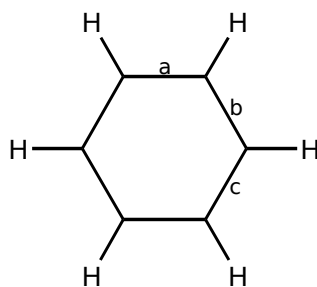


Figura 5

Tabla 6

Energía(Hartrees)	Base	
Especie	STO-3G	6-31Gp
Benceno	-227.89136	-230.70314

Tabla 7

Geometrías	Coordenadas			
STO-3G	a	b	c	□ □ □ □
	1.387	1.387	1.387	120.00
6-31Gp	a	b	c	□ □ □ □
	1.386	1.386	1.386	120.00
Experimental	a	b	c	□ □ □ □
	1.392	1.398	1.391	120.00

Los ángulos dihedros son 0 para las geometrías calculadas, pero para la experimental son diferentes de 0 ya que tales datos son provenientes de cristalografía de rayos x del benceno sólido a -147°C y tales ángulos se atribuyen a fuerzas intermoleculares en el sólido.

Reacción sobre Benceno

Con la geometría obtenida para el estado de transición se seleccionó una configuración que permitiera hacer una primera descripción de la reacción sobre el benceno. Por comodidad en el manejo del sistema de coordenadas se escogió la siguiente geometría para el estado de transición:

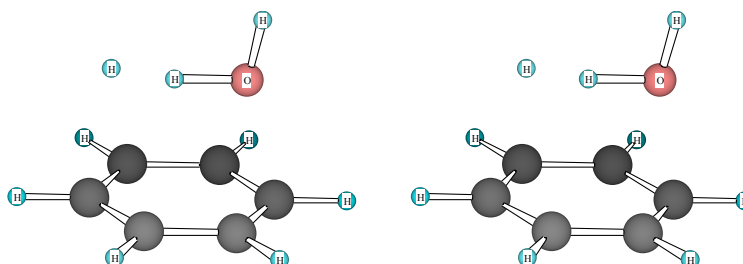


Figura 6
(Vista Estereoscópica generada con Chem3D)

Luego se procedió a considerar el benceno más los reactivos, los productos y el estado de transición por separado, ubicando estas especies a 2,0 2,5 y 3,0Å tomando la configuración del estado de transición y borrando los átomos que no vinieran al caso. Se obtuvieron los siguientes resultados:

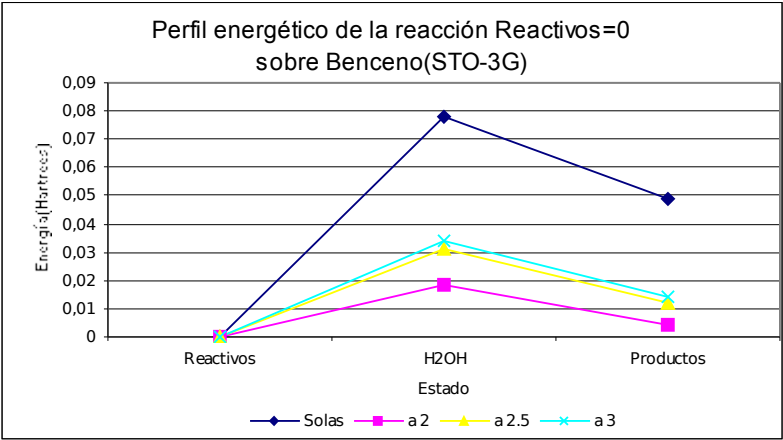
Tabla 8

Valores restando la energía del Benceno.				
Base STO-3G				
Benceno	Distancia			
Especie	2	2,5	3	Solas
H2	-1,04267	-1,06813	-1,07348	-1,11751
OH	-74,31310	-74,35497	-74,36171	-74,36370
H2OH	-75,33719	-75,39192	-75,40122	-75,40295
H2O	-74,90013	-74,94711	-74,95470	-74,96590
H	-0,45147	-0,46372	-0,46658	-0,46658

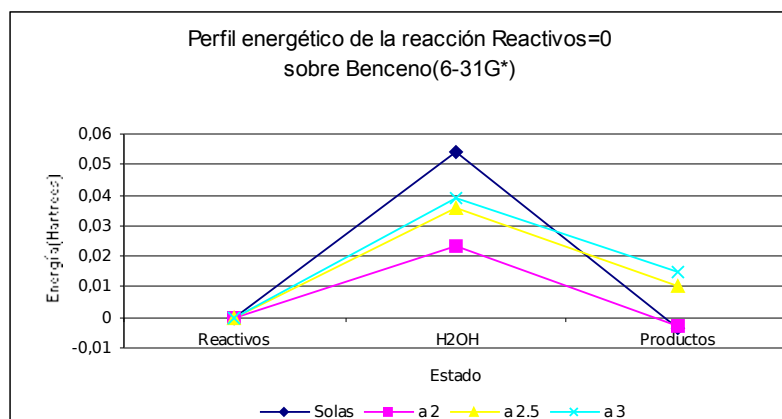
Tabla 9

Valores restando la energía del Benceno.				
Base 6-31G*				
Benceno	Distancia			
Especie	2	2,5	3	Solas
H2	-1,07977	-1,10514	-1,11155	-1,12683
OH	-75,31283	-75,36259	-75,37393	-75,37837
H2OH	-76,36896	-76,43220	-76,44650	-76,45114
H2O	-75,90651	-75,96132	-75,97314	-76,01075
H	-0,48896	-0,49585	-0,49772	-0,49823

Aprovechando esta información se pudo hacer una comparación cualitativa(debido al grado de precisión dado por los cálculos y por la restricción a las distancias exploradas) de cómo se afectaba la energía en la reacción por la presencia del benceno teniéndose que los resultados anteriormente expuestos se pueden representar por las siguiente gráficas:



Gráfica 1



Gráfica 2

Para las gráficas anteriores es claro que se reduce la energía de activación (que corresponde al punto central en la gráfica {E. H₂OH – E. Reactivos}) en los casos que consideran la presencia de benceno en comparación con la reacción sola. Para la base STO-3G la dirección de la reacción es inversa a la del estudio de la reacción sola según los cálculos de Walch y Dunning (W & D) para todos los casos, pero es importante ver que al tener la presencia del benceno, las diferencias de energía entre estados se reducen considerablemente. Para la base 6-31G* la dirección del proceso está de acuerdo con los resultados de W & D para el caso de la reacción sola y a 2 Å, pero para los otros casos es inversa.

Las anteriores consideraciones resultan claras al inspeccionar las diferencias de energía obtenidas en base mínima con respecto a los estados, que se pueden ver en las siguientes tablas:

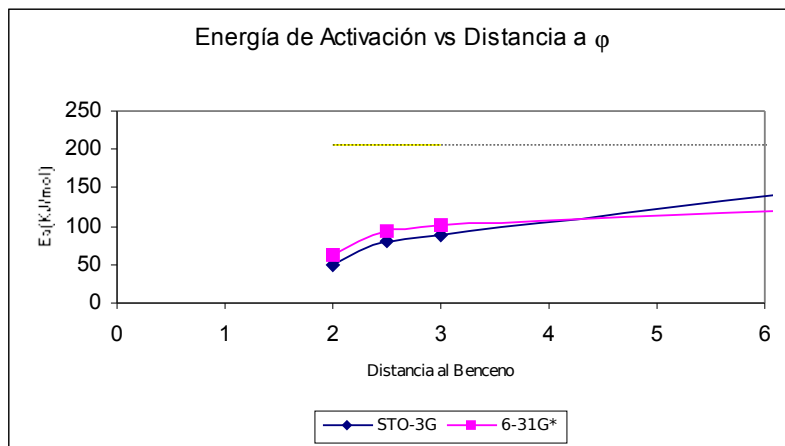
Tabla 10

Diferencias de Energía en KJ/mol				
Base STO-3G				
Benceno	Distancia			
Estado	2	2,5	3	Solas
R a T	48,77042	81,85094	89,14979	205,41755
P a T	37,81249	49,63393	52,65897	77,52438
R a P	-10,95793	-32,21701	-36,49082	-127,89317

Tabla 11

Diferencias de Energía en KJ/mol				
Base 6-31G*				
Benceno	Distancia			
Estado	2	2,5	3	Solas
R a T	62,07311	93,24519	102,31130	141,89677
P a T	69,58390	65,51843	63,95579	151,82635
R a P	7,51079	-27,72677	-38,35552	9,92957

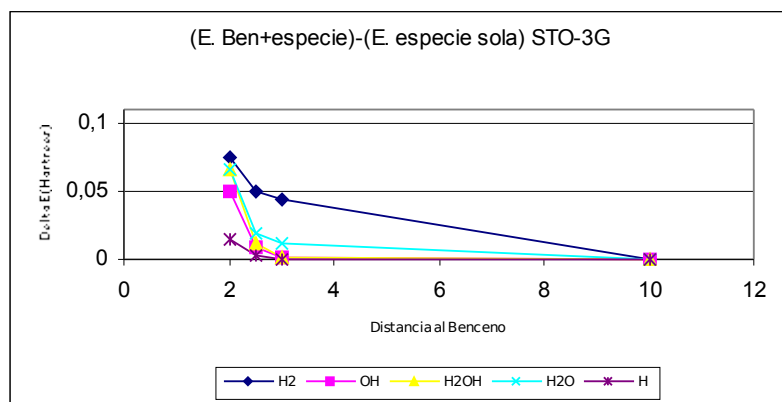
Para tener una mejor idea de lo que ocurre con respecto a la energía de activación cuando se está teniendo en cuenta el benceno a diferentes distancias de los reactivos se hizo la siguiente gráfica:



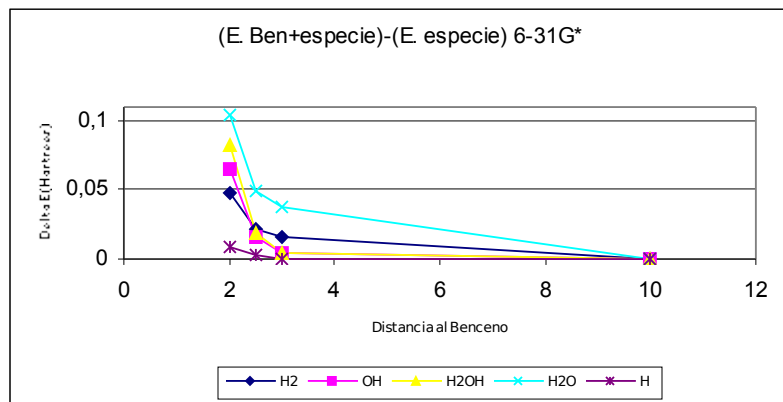
Gráfica 3

En la gráfica superior se ve claramente como la energía de activación disminuye dramáticamente a medida que las especies están mas cerca del benceno y además se ve como el efecto de la base 6-31G* en la energía de activación es simplemente la de hacerla menor con respecto a la base STO-3G manteniéndose la forma de la curva en el intervalo entre 2 y 3 Å. Con lo anterior corroboramos la existencia de un fenómeno catalítico. En la gráfica también se ve una línea punteada que equivale a la energía de activación cuando las especies están alejadas del benceno una distancia muy grande y por consiguiente no habría ninguna interacción, lo que vemos es un gran escalón de aproximadamente 100 KJ/Mol de reducción en la energía de activación.

En las gráficas siguientes (E. Ben. + especie) se refiere a la energía de la especie X una vez se le ha restado la del C_6H_6 .



Gráfica 4



Gráfica 5

En las gráficas anteriores se ve que para el intervalo de distancias estudiado y para la geometría escogida ninguna de las especies muestra interacciones atractivas sino mas bien dispersivas.

De las gráficas anteriores se puede realizar una imagen, de acuerdo a las bases usadas, de lo que posiblemente podría estar ocurriendo con la reacción sobre el benceno. Se puede decir que no hay ningún indicio de quimiadsorción o fisiadsorción para ninguna de las dos bases, pero si hay un efecto claro de reducción en la energía de activación a medida que las especies se acercan al benceno, con respecto a la dirección del proceso se puede ver que es bien sensible a la base utilizada lo que se puede ver claramente con el cambio en la dirección del proceso cuando se utiliza la base 6-31G*.

Como sólo se considero una configuración arbitraria en el caso anterior entonces la siguiente parte del estudio pretende ver qué ocurre con varias configuraciones sobre el benceno utilizando la base mínima STO-3G.

Las configuraciones son:

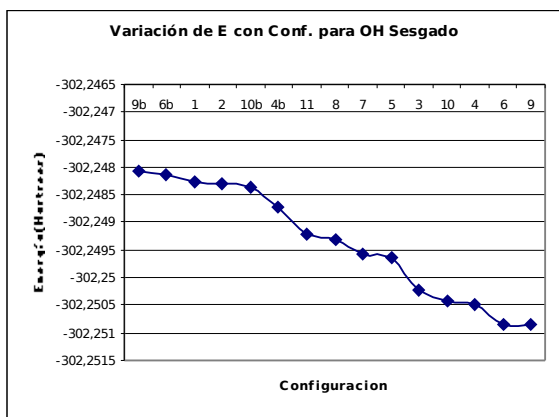
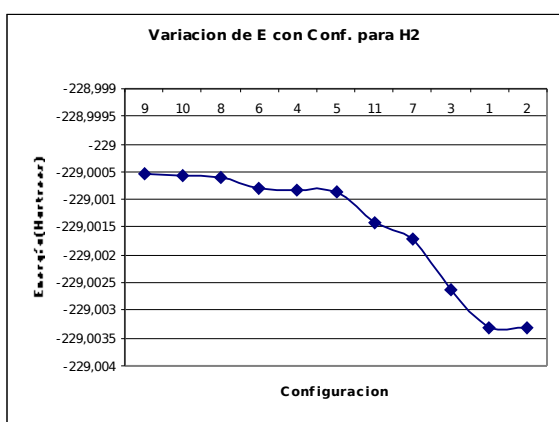
Configuración	Grafo
1	
2	
3	
3b	
4	
4b	

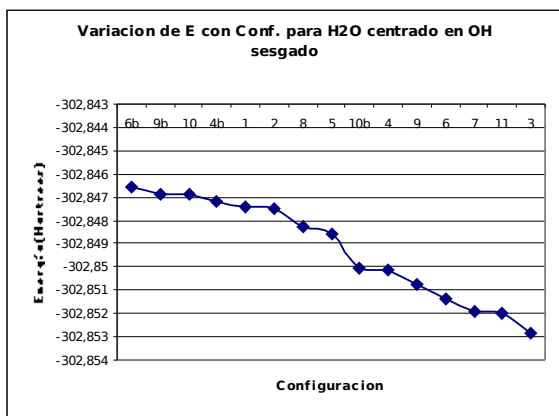
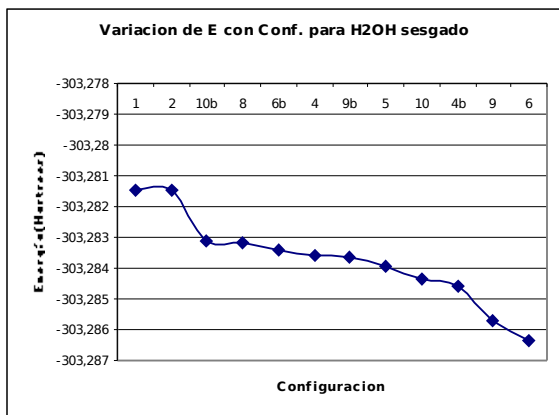
5	
6	
6b	
7	
7b	
8	
9	

9b	
10	
10b	
11	
11b	

Las configuraciones con subíndice b son redundantes para el caso del H_2 debido a que la simetría entre los dos átomos los hace indistinguibles. Para el H_2OH el enlace del OH corresponde a r_2 y para el H_2O puede ser cualquiera de los dos.

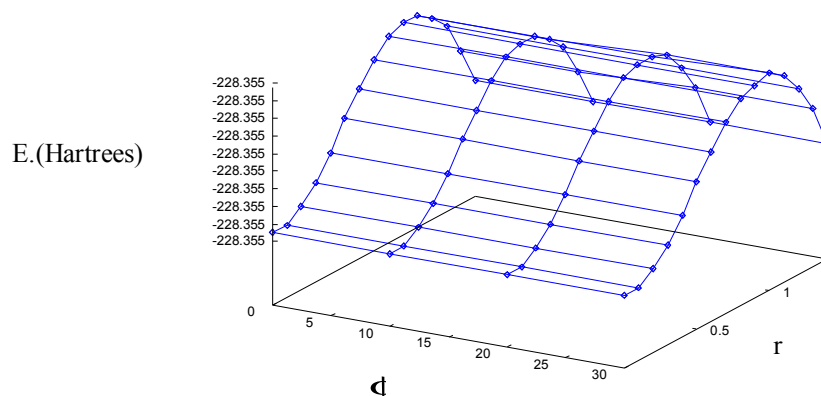
Con tales configuraciones se pudo hacer las siguientes gráficas que dan una idea de los sitios privilegiados energéticamente sobre el benceno.





Con las gráficas anteriores se pueden seleccionar fácilmente las configuraciones que corresponden a las menores energías para poder, por ejemplo, simular una reacción sobre el plano del benceno utilizando configuraciones de baja energía. También puede servir como guía en la búsqueda de puntos críticos sobre la hipersuperficie de energía potencial de la reacción sobre benceno.

Variación de Energía con configuración para H

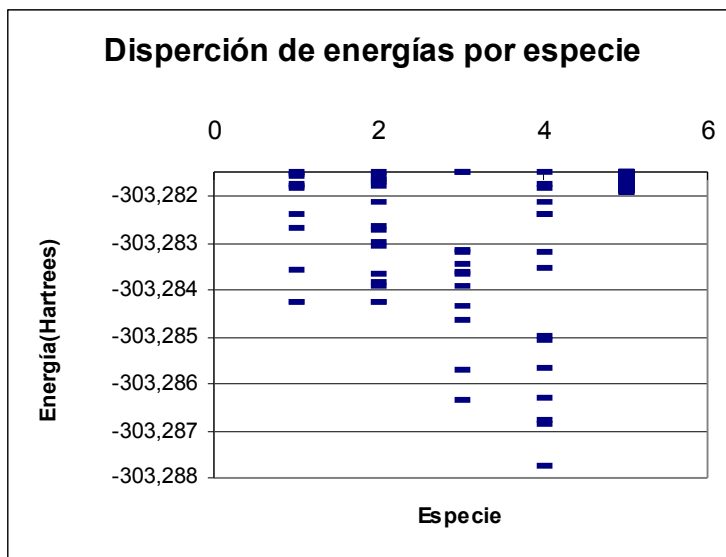


Para el estudio del H, éste se imagino desplazándose sobre un plano paralelo al del benceno a $2,5\text{\AA}$ y donde 0 grados corresponden a desplazar el hidrógeno en línea recta desde el centro del benceno directamente hacia uno de los carbonos en el plano paralelo.

Lo que muestra la gráfica es como la energía es menor en el centro del benceno y a medida que se acerca al enlace C-C la energía aumenta, lo que se puede pensar que es debido al enlace pi, además el potencial después disminuye al parecer sin verse apreciablemente afectado por los hidrógenos del benceno, a esta distancia.

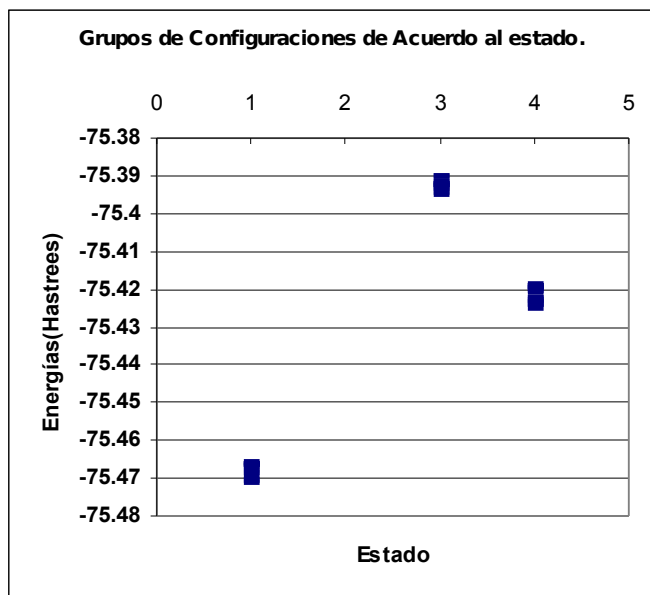
Lo que parece indicar esto, es que el centro del benceno podría ser un lugar favorable energéticamente para que descanse el hidrógeno.

Una de las motivaciones para hacer el estudio de la dependencia energética de acuerdo con las configuraciones fue la búsqueda de un camino de mínima energía para la reacción sobre el benceno o coroneno dependiente de las configuraciones exploradas, por lo que se hizo la siguiente gráfica esperando ver si existían algún tipo de agrupamientos mejores que otros para simular la reacción posteriormente en un plano paralelo al de las moléculas aromáticas.



En la gráfica anterior los números en el eje x se entienden como; 1=H₂, 2=OH, 3=H₂OH, 4=H₂O y 5=H, siendo esto igual para la gráfica que se encontrara mas adelante para el coroneno.

Sabiendo lo anterior, se puede ver que para el caso del H₂O se tiene una mayor dispersión de las energías y para el H la menor. La anterior gráfica sirve además como un mapa para guiarse en cuanto a las configuraciones de menor energía sobre el benceno, junto con las gráficas de variación de energía con configuración para cada especie.



Con los datos obtenidos para las diferentes configuraciones, ordenados por sus valores energéticos, se realizó la gráfica anterior, que muestra claramente que los conjuntos de valores de energía dependientes en configuración para cada estado no se superponen con los otros, con lo que se confirma la existencia de un favorecimiento energético para la reacción en presencia de benceno y se desvirtúa la posibilidad de que los resultados obtenidos en la primera parte del estudio fueran consecuencia de la configuración escogida por conveniencia.

Coroneno

Para el coroneno se obtuvieron los datos que siguen a continuación realizando el mismo procedimiento que se utilizó para todas las otras especies.

Los ángulos dihedros son 0 para las geometrias calculadas, pero para la experimental son diferentes de 0 ya que tales datos son provenientes de cristalografía de rayos X de cristales de coroneno obtenidos por

cristalización lenta en xileno y tales ángulos se atribuyen a fuerzas intermoleculares en el sólido.

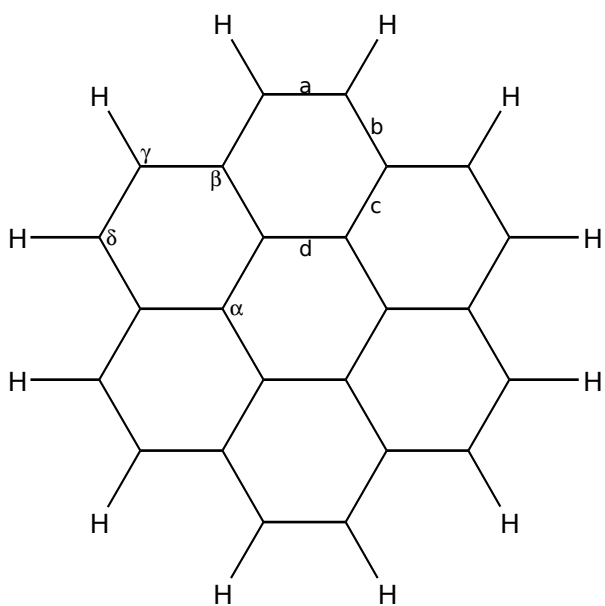


Figura 7

Energía(Hartrees)	Base	
Especie	STO-3G	6-31Gp
Coroneno	-904.82271	-915.95255

Geometrías	Coordenadas							
STO-3G	a	b	c	d	α	β	γ	δ
	1.349	1.437	1.395	1.437	120.00	118.91	118.34	121.09
6-31Gp	a	b	c	d	α	β	γ	δ
	1.354	1.424	1.398	1.427	120.00	118.93	121.10	118.74
Experimental	a	b	c	d	α	β	γ	δ
	1.346	1.415	1.433	1.425	120.00	117 - 118	119 - 122	121.5 - 122.5

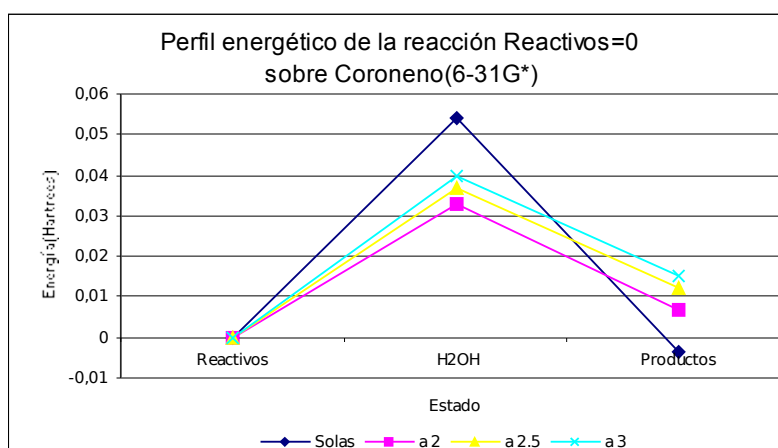
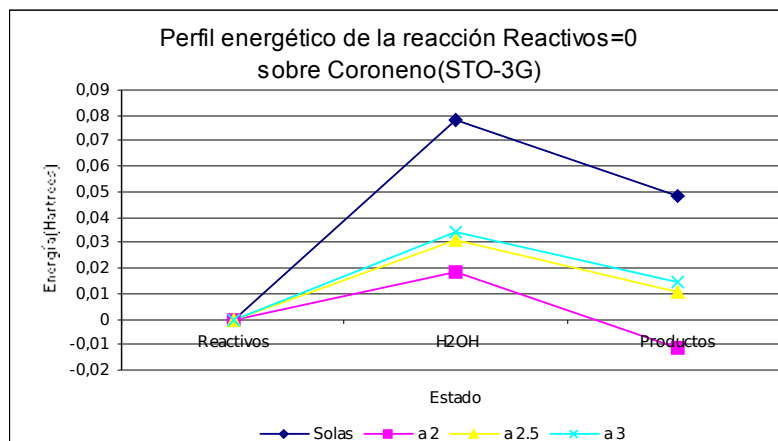
Reacción sobre Coroneno

Para el coroneno se realizó el mismo estudio que para el benceno considerando que las especies se encuentran sobre el anillo central, es así que en las siguientes tablas se ven los resultados obtenidos:

Valores restando la energía del Coroneno				
	Base STO-3G			
Coroneno	Distancia			
Especie	2	2,5	3	Solas
H ₂	-1,03768	-1,06726	-1,07337	-1,11751
OH	-74,31090	-74,35504	-74,36188	-74,36370
H ₂ OH	-75,33007	-75,39096	-75,40116	-75,40295
H ₂ O	-74,89517	-74,94657	-74,95470	-74,96590
H	-0,46466	-0,46488	-0,46635	-0,46658

Valores restando la energía del Coroneno.				
	Base 6-31G*			
Coroneno	Distancia			
Especie	2	2,5	3	Solas
H ₂	-1,07969	-1,10571	-1,11188	-1,12683
OH	-75,31732	-75,36405	-75,37486	-75,37837
H ₂ OH	-76,36410	-76,43287	-76,44711	-76,45114
H ₂ O	-75,90289	-75,96206	-75,97374	-76,01075
H	-0,48725	-0,49559	-0,49775	-0,49823

Análogamente a lo obtenido para el benceno se puede aprovechar la información anterior para hacer una comparación cualitativa de cómo se afecta la energía en la reacción por la presencia del coroneno teniéndose que los resultados se pueden representar por las siguiente gráficas:



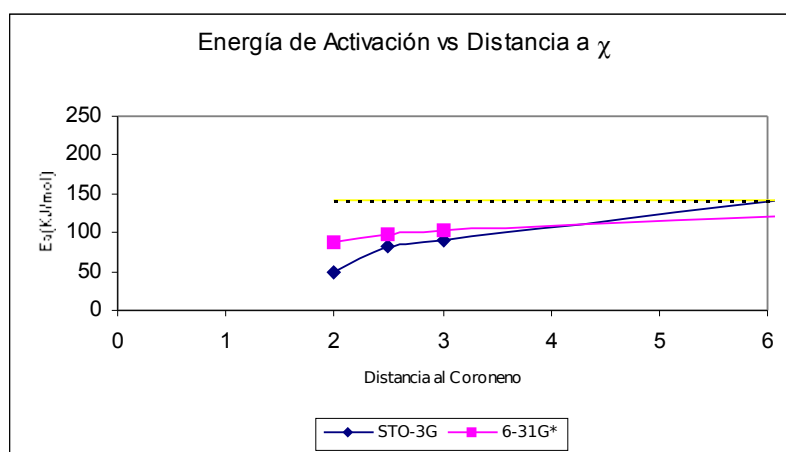
Donde vuelve a ser claro que se reduce la energía en el estado de transición y hay un cambio en el sentido de la reacción para cuando los productos se encuentran a 2Å utilizando la base mínima, pero es importante ver como para el caso de la base 6-31G* la dirección de la reacción no favorece la formación de agua a distancias de 2,0 2,5 y 3,0 Å. Además es claro que aunque para las dos bases se reduce la energía de activación sobre coroneno en comparación con la reacción sola, también es notorio como la energía de activación es más grande utilizando la base 6-31G* para el caso de las especies sobre el coroneno, lo que sería importante tener en cuenta si se van a realizar estudios más profundos con el benceno gracias al similar comportamiento con respecto al coroneno.

Como en el caso del benceno también incluimos las tablas de diferencia de energía entre estados las que no nos aventuramos a interpretar cuantitativamente debido a que estos resultados son altamente dependientes de la base y método de cálculo utilizados como nos podemos dar cuenta si se analizan los resultados del estudio preciso de Walch y Dunning.

Diferencias de Energía en KJ/mol				
Base STO-3G				
Coroneno	Distancia			
Estado	2	2,5	3	Solas
R a T	48,57102	82,26987	89,49594	205,41755
P a T	78,11263	53,78656	52,22163	77,52438
R a P	29,54160	-28,48331	-37,27431	-127,89317

Diferencias de Energía en KJ/mol				
Base 6-31G*				
Coroneno	Distancia			
Estado	2	2,5	3	Solas
R a T	86,36653	96,82982	104,02260	141,89677
P a T	68,34287	65,03447	64,02279	151,82635
R a P	-18,02367	-31,79535	-39,99811	9,92957

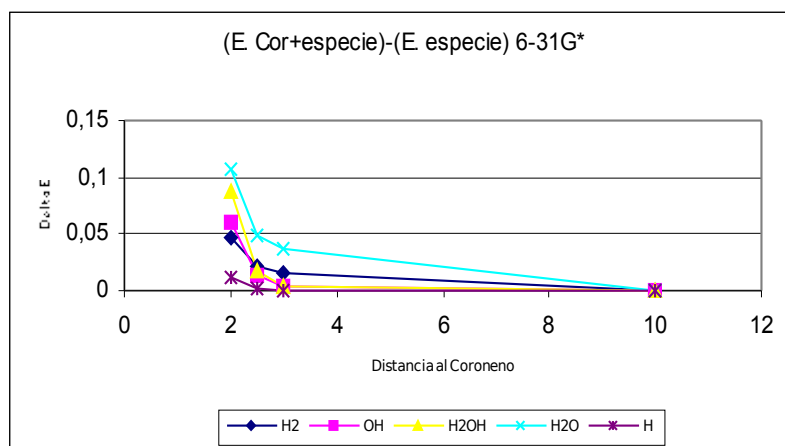
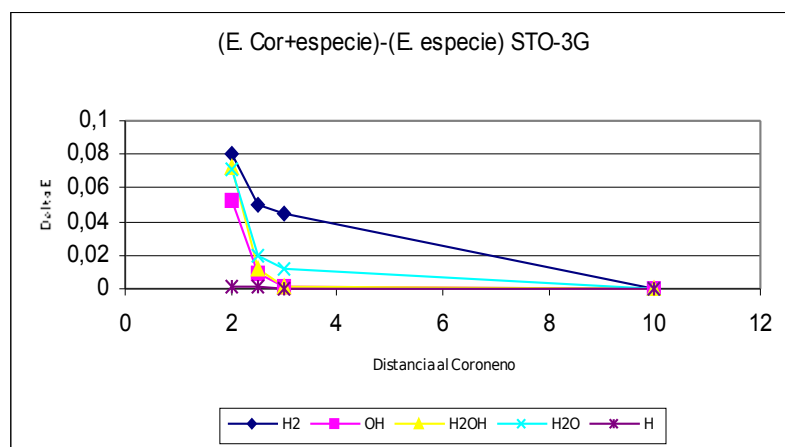
Al igual que en el caso del benceno es ilustrativo trazar una gráfica del cambio en la energía de activación debida al acercamiento de las moléculas al coroneno.



Análogamente a lo que ocurre con el benceno hay una reducción significativa en la energía de activación y se corrobora de esta forma la existencia de un fenómeno catalítico. Acá es importante ver como la

diferencia entre la energía de activación del proceso solo y con coroneno es menor que para el caso del benceno aunque todavía es significativa. Es prudente volver a resaltar que esto es de tenerse en cuenta para posteriores trabajos que pretendan utilizar tan sol el benceno como aproximación al polvo grafitoide.

En las siguientes gráficas (E. Ben + especie) se refiere a la energía de la especie X una vez se le ha restado la del $C_{24}H_{12}$.

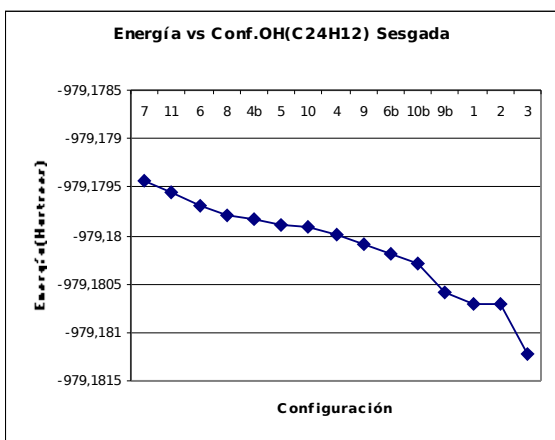
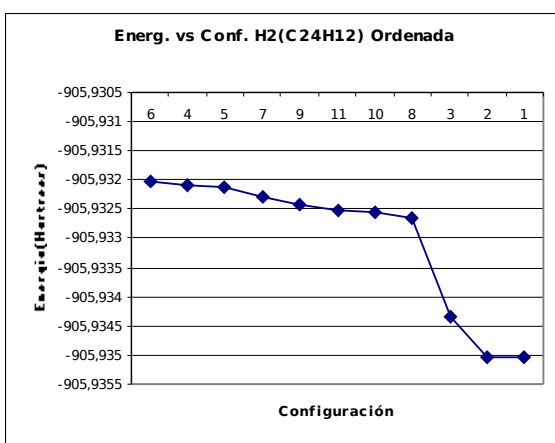


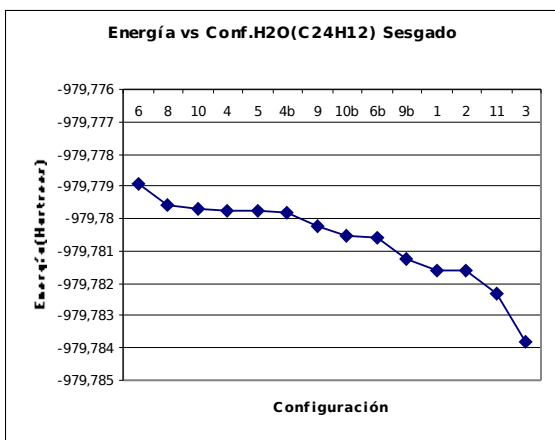
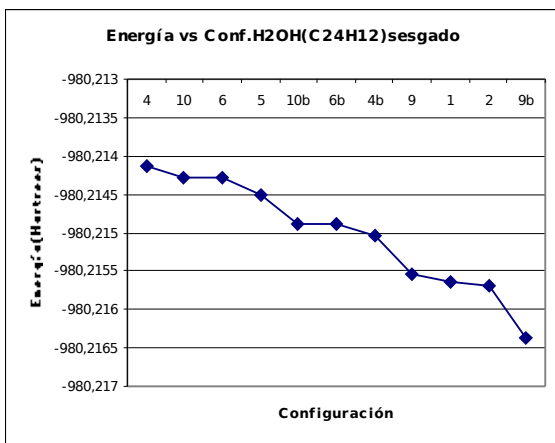
De las anteriores gráficas se puede concluir lo mismo que para el caso del benceno. Para las configuraciones que se están teniendo en cuenta la interacción es dispersiva.

Es importante mencionar que entre 2,5 y 2Å la diferencia de energía aumenta mucho mas que de 3 a 2,5 Å, lo que muestra que a las distancias trabajadas las interacciones son importantes.

Tal y como se hizo con el caso del benceno en la siguiente parte del estudio se puede ver que ocurre con varias configuraciones sobre el coroneno utilizando la base mínima STO-3G.

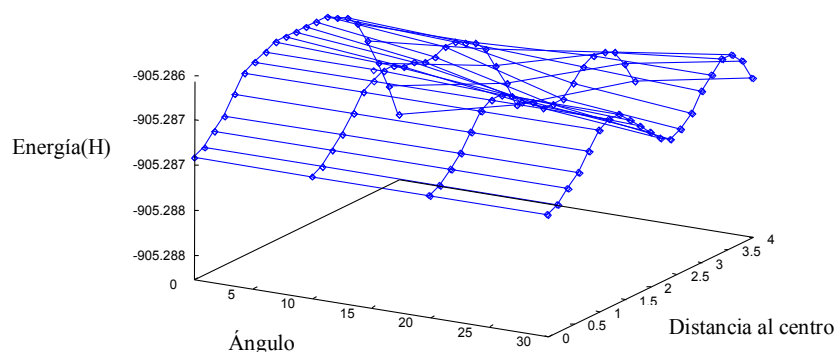
Con tales configuraciones se pudo hacer las siguientes gráficas que dan una idea de los sitios privilegiados energéticamente sobre el coroneno.





Para este caso es importante ver las gráficas y pensar en su comparación con las del benceno. Con esto si comparamos el caso el H_2 , vemos que las 3 configuraciones de menor energía son equivalentes con las del benceno, lo que también ocurre para el caso del H_2O si vemos las 2 configuraciones de menor energía. Para todas las otras especies las configuraciones de menor energía no son correspondientes si se tienen en cuenta las 3 configuraciones de menor energía. Estas consideraciones se añaden a las hechas anteriormente con respecto a lo que se tiene que tener en cuenta si se piensa realizar una “reducción” del problema utilizando benceno.

Variación de E. con Conf. Para H.

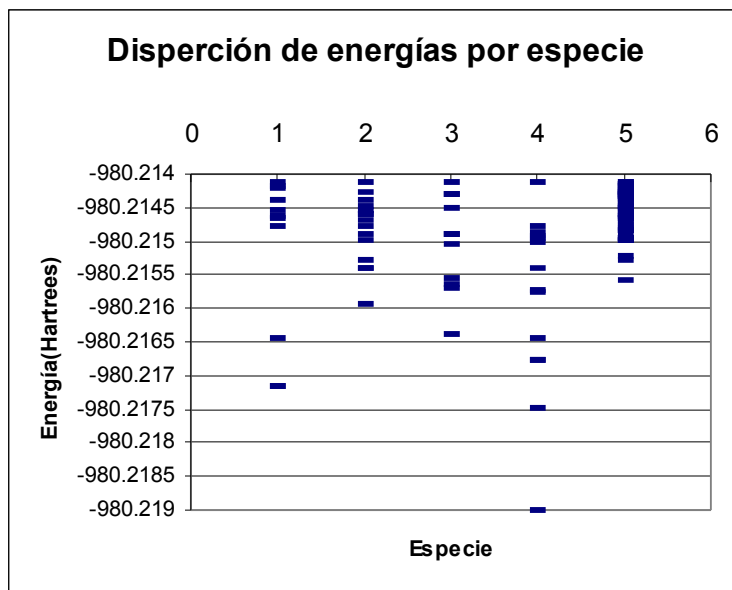


La gráfica anterior al igual que la correspondiente en el caso del benceno aprovecha la simetría de la molécula y por esto solo se tienen ángulos entre 0 y 30 grados, es interesante pensar que este perfil de energía se repite periódicamente sobre el coroneno.

Para este se puede ver claramente la presencia del enlace pi C-C de los carbonos internos y externos al desplazarse el hidrógeno perpendicularmente a tal enlace (a 30 grados), pero a 0 grados vemos que la energía no disminuye debido a que el H se está desplazando sobre el enlace C-C.

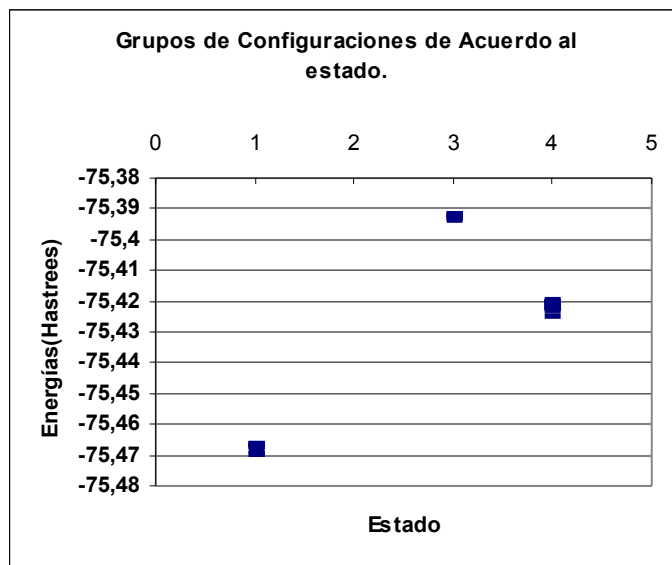
De la gráfica se puede ver que los lugares más favorables energéticamente para el hidrógeno, son los que corresponden al centro del anillo central y al centro de los anillos externos.

Así como para el benceno en la siguiente gráfica también tratamos de ver si hay algún agrupamiento de configuraciones de energías más bajas sobre el coroneno.



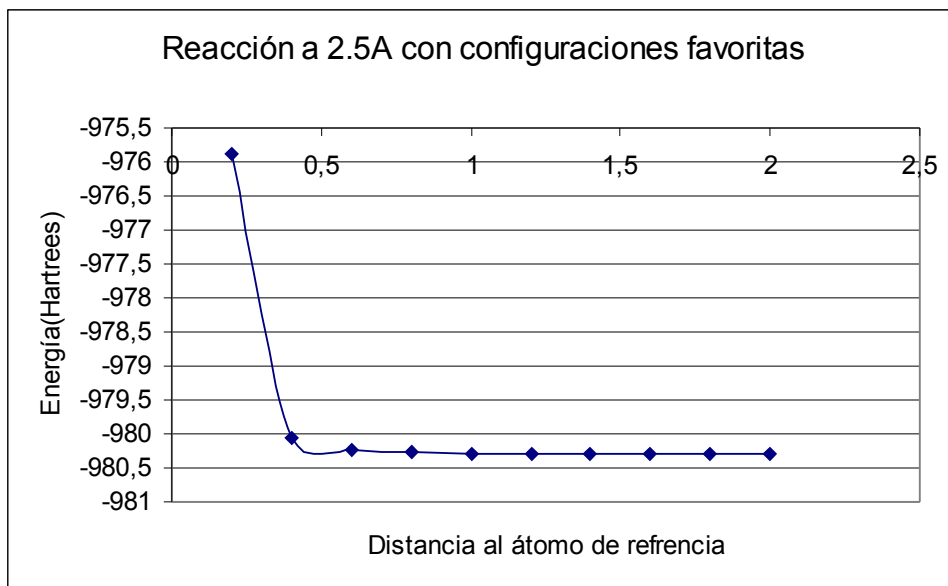
En este caso se repite la misma observación que para el benceno, así que la especie que presenta la mayor dispersión de energías es el H_2O y la que menor dispersión presenta es el H, claro que en este caso la dispersión de energías para el caso del H es mucho mayor debido al desplazamiento del H sobre los enlaces denotados como c en la figura 7.

Es importante resaltar la importancia de estas gráficas para posteriores estudios de la reacción utilizando un camino de mínima energía dependiente de las configuraciones estudiadas.



En la gráfica superior se ve claramente que los conjuntos de valores de energía dependientes en configuración para cada estado, tal y como ocurre con el caso del benceno, no se superponen con otros, con lo que se confirma la existencia de un favorecimiento energético para la reacción en presencia de coroneno, lo que muestra claramente que la variación de configuraciones no influye drásticamente en las consideraciones de los estados de reactivos, estado de transición y reactivos y además se obtienen unas cotas superiores e inferiores de energía que pueden servir en posteriores estudios del proceso.

Ya que una de las motivaciones para realizar el estudio de varias configuraciones sobre el coroneno era buscar una posible descripción de la reacción sobre este, entonces de acuerdo con las configuraciones de mínima energía se realizó un acercamiento de estas en un plano paralelo al coroneno y se obtuvo la siguiente gráfica:.



En esta no es claro si hay algún tipo de interacción que favorezca la formación de alguna especie u otra y es claro que es necesario utilizar una longitud de paso menor y además otras posibles configuraciones de baja energía de partida.

Relación entre constantes de velocidad

Gracias a que se calcularon las energías de activación en la parte anterior de esta trabajo, entonces se puede hacer una comparación entre los valores de las constantes de velocidad, si asumimos que la constante preexponencial es igual para todos los casos. Los resultados de tales relaciones a 10K se muestran en la siguiente tabla:

Distancia	2Å		2,5Å		3Å	
Base	STO-3G	6-31G*	STO-3G	6-31G*	STO-3G	6-31G*
k_s / k_{s0}	0,152	0,383	0,226	0,557	0,247	0,621
k_s / k_{s0}	0,152	0,513	0,227	0,582	0,248	0,634
k_{s0} / k_{s0}	0,998	1,339	1,005	1,044	1,004	1,021

De los resultados consignados en la tabla vemos como las relaciones aumentan con el cambio de base sustancialmente, para el caso de la reacción sola con respecto a benceno y coroneno en base STO-3G, los valores son practicamente iguales lo que justificaria la simplificación de realizar solo estudios utilizando benceno, pero si se ve lo que ocurre con la base 6-31G* vemos que la diferencia es sobresaliente, desvirtuando

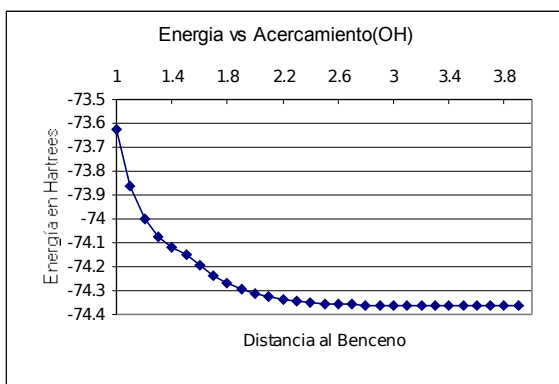
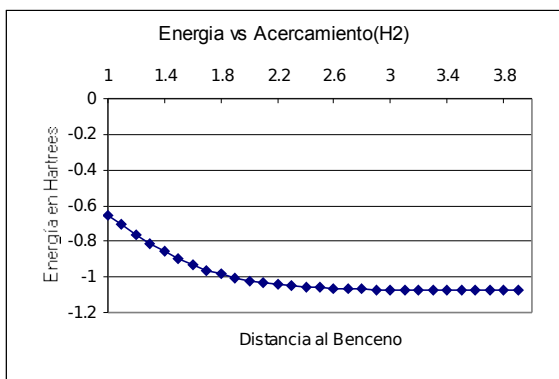
la utilización del acercamiento al proceso interestelar con el benceno. Algo que es medianamente constante con el cambio de base es la relación entre las constantes de velocidad del proceso sobre benceno y coroneno exceptuando el caso a 2\AA además es importante resaltar que para este caso las constantes serían iguales, pero la diferencia a 2\AA echa por la borda cualquier intento de pensar en una equivalencia en los procesos.

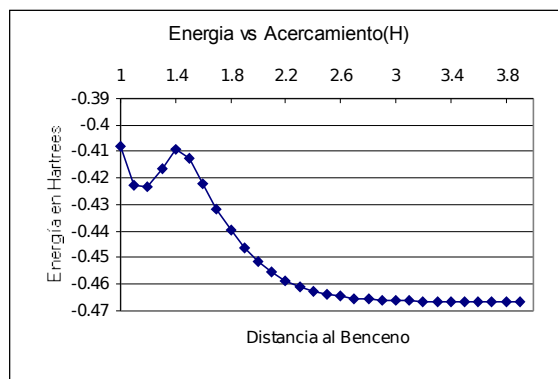
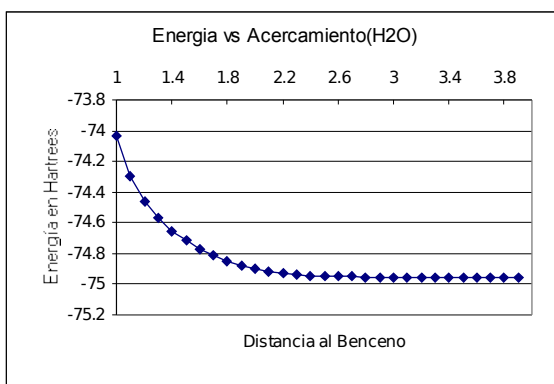
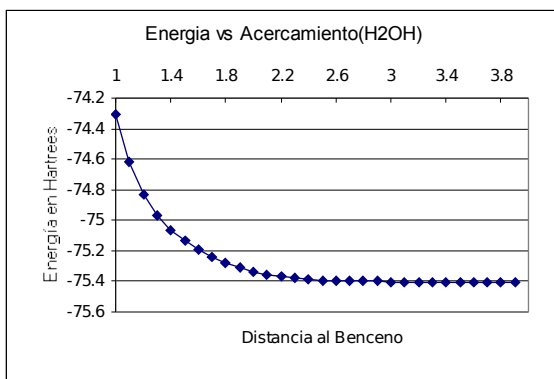
Con el análisis de los resultados de la tabla se comprueba una vez mas la existencia de un efecto catalítico para la reacción pues todos los valores indican que la constante de velocidad es mayor para la reacción sobre coroneno y sobre benceno por ejemplo para 3\AA la constante de velocidad es un $\sim 40\%$ mayor con benceno o coroneno.

Adsorción de especies sobre Benceno

Inicialmente se pensó en estudiar la adsorción de las especies sobre el coroneno, para esto se selecciono una posición arbitraria del estado de transición del H_2OH sobre el benceno y se trabajó en base mínima para ver si existía algún efecto de adsorción apreciable. Las especies que intervienen en la reacción se tomaron como pedazos del estado de transición y se movieron en un rango entre 1 y 3.9\AA para el caso del benceno y para el coroneno. Los resultados de tal estudio se aprecian mejor gráficamente por lo que a continuación se incluyen tales gráficas:

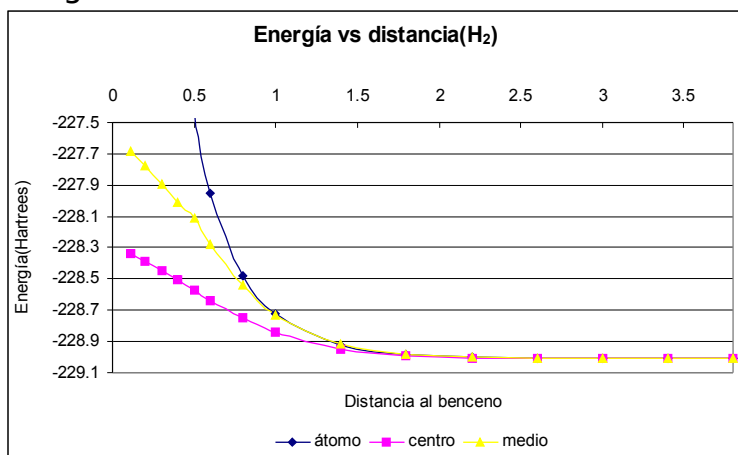
Benceno base STO-3G





En estas gráficas es claro que no hay ninguna interacción atractiva, excepto para el caso del H₂, en una distancia entre 1.1 y 1.2 Å del H al C, lo que está de acuerdo con el estudio de Borisov. Cabe aclarar que el presente trabajo se realizó antes de tener conocimiento de tales resultados y que estos han ayudado a ratificar la validez de nuestro trabajo.

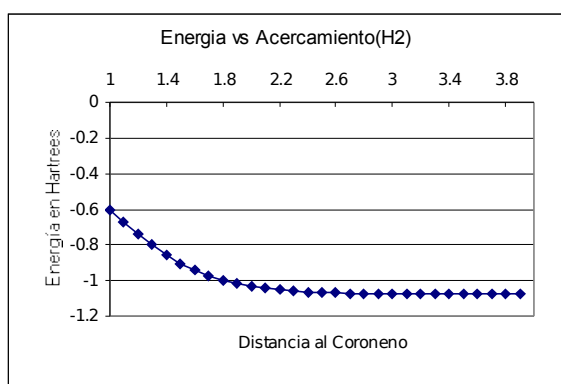
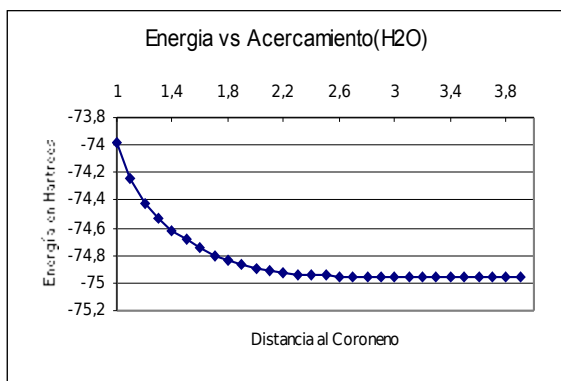
Para el H_2 además se simuló el acercamiento en ciertos puntos importantes como centro, átomo y punto medio de enlace y se obtuvieron los siguientes resultados:

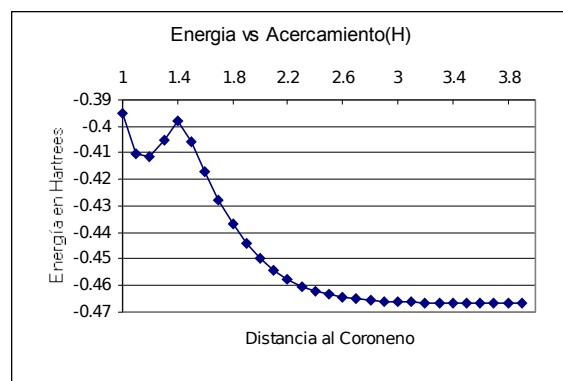
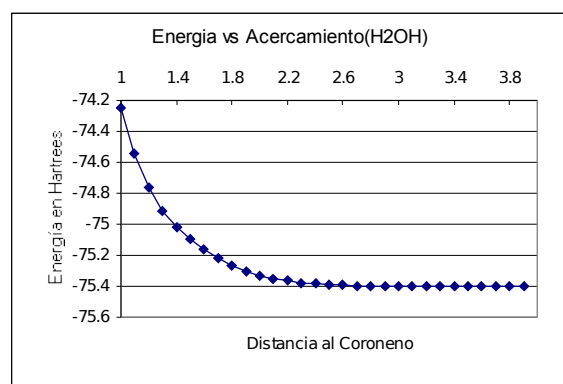
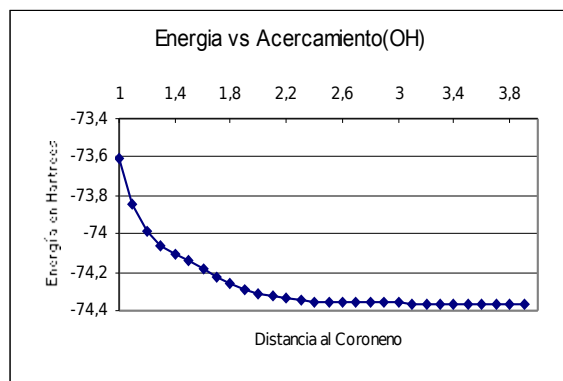


Teniéndose que para estos puntos todas las curvas son de carácter dispersivo con unas pronunciadas diferencias a distancias muy cercanas pero prácticamente iguales para distancias mas allá de 1.5^ª, lo que estaría de acuerdo con la hipótesis de la fácil desorción del hidrógeno molecular sobre los gránulos de polvo.

Adsorción de especies sobre Coroneno

Coroneno base STO-3G





El resultado acá es completamente análogo al obtenido para el benceno justificando esto el uso del este como un buen modelo de acercamiento al problema de la absorción de especies de interes en medios interestelares.

Capítulo 4

Preguntas y Respuestas

Existe un fenómeno catalítico por la presencia del gránulo?

Si hay un efecto catálítico en la reacción de formación de agua propuesta al considerar esta sobre benceno y coroneno.

Con respecto a la direccionalidad de la reacción es un poco aventurado adelantar cualquier tipo de respuesta ya que por comparación con el trabajo de Walch y Dunning se puede ver que las bases utilizadas no son suficientes para dar una buena caracterización de esta en cuanto a la reacción sola respecta.

Definitivamente la respuesta principal en este trabajo es:

Si hay un efecto catálítico en la reacción de formación de agua propuesta al considerar esta sobre benceno y coroneno.

Con respecto a la direccionalidad de la reacción es un poco aventurado adelantar cualquier tipo de respuesta ya que por comparación con el trabajo de Walch se puede ver que las bases utilizadas no son suficientes para dar una buena caracterización de esta en cuanto a la reacción sola respecta, sobre lo que si se puede hablar es sobre el comportamiento de los estados en presencia del benceno y coroneno utilizando una misma base con respecto a la reacción sola. En estos casos vemos como el grupo de energías para 2, 2.5 y 3 para reactivos = 0

Capítulo 5

Interrogantes por resolver o Sugerencias

Continuar el estudio del HCN con las geometrías obtenidas
Utilizar un nivel de cálculo mayor con el benceno gracias a que se mostró que se correlaciona bien con los resultados del coroneno.
Realizar un estudio del problema con diferentes multiplicidades para el benceno y coroneno.
Realizar estudios mas detallados de la absorción de las especies con varias multiplicidades.
Buscar puntos críticos en la hipersuperficie de energía potencial para el sistema benceno+especies
Hacer un programa que facilite la reubicación de orbitales y que tan bien los normalice para verificar los estados fácilmente
Tener en cuenta el error de superposición de bases.
Completar el estudio del HCN aprovechando las geometrías obtenidas.
Realizar cálculos con bases superiores e incluir arreglos a la falta de correlación electrónica por métodos perturbativos como los mp.
Buscar configuraciones de mínima energía en la hypersuperficie para el caso del benceno+especies o coroneno+especies.

Como se muestra en los resultados que la dirección del proceso es dependiente de la base utilizada, posiblemente del nivel de cálculo y ademas es comparable lo que pasa con benceno y coroneno como se muestra en tal tal y tal, entonces se recomienda hacer un estudio utilizando la metodología de esta tesis con el benceno, pero con otros métodos que permitan ganar algo de la energía de correlación, y tal vez tambien hacer un counterpoise para corregir algo del bsse, tambien se pueden mejorar las bases, y tal vez pensar en un estudio de interacción de configuraciones, tambien se pueden tener en cuenta diferentes multiplicidades tanto para el benceno como para las especies, que estan plenamente justificadas en química interestelar gracias a la existencia en el ISM de rayos cosmicos en las nubes densas y difusas, y de fotones de radiación de alta energía en las nubes difusas(i.e radiación UV), de la que lógicamente estan protegidas las densas gracias al polvo.

Estudiar el comportamiento de átomos sobre el coroneno y benceno.

GLOSARIO

Medio Interestelar: Materia encontrada en el espacio existente entre una estrella y otra.

Nubes Moleculares: Son las mismas nubes moleculares densas o nubes densas que tienen una densidad $\sim 10^3\text{-}10^6 \text{ cm}^{-3}$

BIBLIOGRAFÍA

Greenberg, J. M.; Pirronello, V. Chemistry of life origins, NATO-ASI: Holanda., 1991.

Greenberg, J. M.; Pirronello, V. Chemistry in space, NATO-ASI: Holanda., 1989.

Leger, A.; D'Hendecourt, L.; Boccard, N., Polycyclic aromatic hydrocarbons and astrophysics, Reidel publishing company: 1986.

Szabo, A.; Ostlund, N. Modern Quantum Chemistry, Dover publications: New York., 1982.

Danforth, C. <http://www.pha.jhu.edu/~danforth/dust/dust.html>

Seibert, M. H. <http://www.pha.jhu.edu/~mseibert/paper/grains.html>

Woon, D. Chem. Phys Lett. **1995**, 244, 45-52.

Herbst, E. Annu. Rev. Phys. Chem. **1995**, 46, 27-53.

Herbst, E., Advances in Gas-Phase Ion Chemistry, JAI Press Inc: Volumen 3, pgs.1-47, 199

Índice

A

Aristóteles,3

- ¹ <http://www.nobel.se/announcement-96/chemistry96.html>
- ² De acuerdo con: Vincenzo Aquilanti, *Simposio Internazionale CHIMICA DEI PLASMI E LASER-CHIMICA*, Bari, 14-15 ottobre 1996.
- ³ H.W.Kroto., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons & Astrophysics.*, NATO-ASI: 1987., pg 200.
- ⁴ Jie, L.; Andrew, G. y otros, *Science* 1998, **280**, 1253-1255.
- ⁵ Masaki, S. J. *Chem. Soc. Perkin Trans.* 1998, **2**, 1909.
- ⁶ T.W. Harquist *Molecular Astrophysics.*, A volume honouring Alexander Dalgarno; Cambridge University Press Pgs vii-xv, 1990
- ⁷ Mulliken Robert S. *Science* 1967, **157**, 16.
- ⁸ <http://strw.strw.leidenuniv.nl/~greenber/>
- ⁹ Allamandola, L.J.; Bernstein, M.P.; Sandford S.A. *Scientific American* 1999, **281**, 42-49.
- ¹⁰ Arnau, A.; Tuñón, I.; Silla, E. *J. Chem. Ed.* 1995, **72**, 776-781.
- ¹¹ Eddington, A. S. *Proc. R. Soc.* 1926, **A111**, 424.
- ¹² Yenne, B. *The Illustrated Guide to Astronomy.*, Chartwell Books, Inc. 1993, 57.
- ¹³ En comunicación personal con David Woon se resaltó la importancia de la química en este medio en especial.
- ¹⁴ Weinreb, S.; Barret, A. H.; Meeks, M. L.; Henry J. C. *Nature* **1963**, 200, 829
- ¹⁵ Cheung A. C.; Rank, D. M.; Townes, C. H.; Thorton, D. D.; Welch, W. J. *Phys. Rev. Lett.* **1968**, 21, 1701-1705.
- ¹⁶ Cheung A. C.; Rank, D. M.; Townes, C. H.; Thorton, D. D.; Welch, W. J. *Nature* **1969**, 221, 621.
- ¹⁷ Mencionar el artículo de herbst que tengo en casa. Esto tambien aplica par las reacciones siguientes a esta.
- ¹⁸ Woon, D. E.; Herbst, E. *Ap. J.* 1996, **465**, 795.
- ¹⁹ Woon, D. E.; Herbst, E. *Ap. J.* 1997, **477**, 204.
- ²⁰ Greenberg, M.; Pirronello, V., *Chemistry in Space*, Kluwer Academic., 1991, 184-188.
- ²¹ Herbst, E., *Advances in Gas Phase Ion Chemistry*, JAI Press Inc., Vol. 3, 1-47.
- ²² <http://www.cv.nrao.edu/~awootten/allmols.html>
- ²³ Levinson; Salpeter; Chernoff. <http://xxx.lanl.gov/abs/astro-ph/9706251>
Hollenbach; Salpeter. *Ap. J.* 1971, **163**, 155-164.
Pirronello et al. *Ap. J.* 1997, **483**, L131-L134.
Watson, W. D. *Rev. Mod. Phys.* 1976, **48**, 513.
- ²⁴ Greenberg, M.; Mendoza-Gomez M. *The Chemistry of life origins.* 1992
- ²⁵ <http://www.pha.jhu.edu/~danforth/dust/dust.html> y *Science* 1998, **282**, 2204-2210.
- ²⁶ Mostefaoui, S.; Hoppe, A.; El Goresy. *Science* 1998, **280**, 1418-1420.
- ²⁷ <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/stardust.html>
- ²⁸ Babloyantz A. *Molecules, Dynamics and Life*, John Wiley and Sons., 1986, 234.
- ²⁹ Bernstein, P. B.; Sandford, S. A.; Allamandola L. J. *Scientific American* 1999, 281, 46.
Gillet, P.; Thomas P. *Mundo Cientifico* 1997, 178, 314-319.
- ³⁰ Borisov, Y. A. et al *Russian Chemical Bulletin*, 1997, **46**, 407-409
- ³¹ <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
- ³² <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
- ³³ Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 2657

³⁴ Hariharan; Pople, J.A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213

³⁵ Walch, S.P.; Dunning, Jr. T. H. *J. Chem. Phys.* 1980, 72, 1303-1311.

³⁶ C.S.D. Cambridge Structural Database <http://www.ncsa.edu/Edu/ChemViz/csd.html>