

Proyecto de Tesis de Maestría

Formación de Glicina en el Medio Interestelar; Un Estudio Teórico

Presentado por: Mauricio Esguerra Neira *

Director: Edgar Eduardo Daza

Codirector: José Luis Villaveces

17 de Febrero de 2003

*Grupo de Química Teórica, Universidad Nacional de Colombia

Índice

I	Introducción	3
II	Estado Actual	5
1.	Breve Introducción a la Astroquímica	5
1.1.	Astroquímica y Cosmoquímica	5
1.2.	Medio Interestelar (InterStellarMedium)	5
1.3.	Reacciones en fase gaseosa	8
1.4.	Reacciones en fase heterogénea	12
1.5.	Caminos para la formación de glicina	13
1.6.	Generalidades del método ONIOM	14
1.6.1.	Cronología del método ONIOM	16
1.6.2.	Detalles del método ONIOM	16
1.6.3.	Energía de interacción	16
1.6.4.	Átomos de enlace	18
1.6.5.	Gradientes y hessiana	19
III	Objetivos	20
2.	Objetivo General	20
3.	Objetivos Específicos	20
IV	Metodología	21
V	Bibliografía	23

Parte I

Introducción

A principios del siglo XX, A. Oparín y H.B.S. Haldane, por caminos separados, propusieron que la respuesta sobre el origen de la vida en la Tierra podía encontrarse fuera de esta. Oparín propuso una hipótesis conocida como panspermia, en la que la vida habría llegado a la Tierra a partir de una “semilla” extraterrestre y que esta se habría desarrollado gracias a las fértiles condiciones que ofrecía el planeta. Inicialmente las ideas de Oparín y Haldane pasaron desapercibidas y no fue sino hasta el experimento de Stanley Miller que sus ideas fueron tenidas en cuenta. Actualmente se considera que las semillas de Oparín son moléculas extraterrestres, de las que se han descubierto sus huellas espectroscópicas gracias al avance de la radioastronomía y de la espectroscopía satelital.

Dentro de las moléculas extraterrestres de mayor importancia para el origen de la vida están, por derecho propio, los aminoácidos. En el momento hay ciertos reportes que aseguran la detección de glicina (el aminoácido más pequeño) en el medio interestelar y hay varios estudios de detección de aminoácidos en meteoritos; de estos, se ha concluido que los aminoácidos no son una exclusividad terrestre.

Ya que no podemos llegar fácilmente a los lugares de formación de los aminoácidos extraterrestres para estudiarlos directamente,¹ se ha recurrido a simular las condiciones en los que estos se originan, en los laboratorios terrestres. Sin embargo, las simulaciones experimentales por sí solas no son suficientes para explicar los mecanismos de formación de los aminoácidos y necesitan de la ayuda de cálculos químico-cuánticos.

Lo que nos proponemos hacer en este trabajo es investigar posibles mecanismos de formación de glicina, catalizados por la presencia de un sustrato sólido modelo, utilizando los métodos de la química cuántica computacional. Es importante resaltar acá que la descripción que se logra con la química computacional no queda restringida al medio interestelar y puede resultar en nuevas propuestas para la química terrestre.

En cuanto a los estudios teóricos inicialmente se supuso que las especies precursoras de los aminoácidos podrían formarse en fase gaseosa y reaccionar entre sí para formarlos, sin embargo, este camino parece ser poco probable debido a que los aminoácidos no son fotoestables. Se ha propuesto que para la formación de los aminoácidos es necesario un medio “fotoprotector” como son los gránulos de polvo interestelar en las nubes moleculares densas. Se supone que las reacciones de formación de los aminoácidos ocurrirán en los hielos que recubren al material carbonáceo de los gránulos. La forma teórica en que se está abordando el problema² contempla dos caminos para resolver el problema, uno sugiere incluir explícitamente los hielos (H_2O) en el mecanismo de reacción y el otro el uso de métodos de solvatación, después de realizar cálculos suponiendo que la reacción ocurre en fase gaseosa, para corregir las energías obtenidas teniendo en cuenta el efecto de entorno (bulk). Hasta el momento, los modelos que incluyen a los hielos explícitamente como H_2O , son bastante primitivos y no contemplan interacción alguna con el material carbonáceo.

¹Aunque la misión Stardust en curso pretende traerlos a la Tierra.

²Nos referimos al trabajo suministrado amablemente por Woon previa publicación en el Ap.J.

Como se podrá ver en la bibliografía, el trabajo en el área es de gran actualidad y carece aún de un modelo estructural adecuado. El desarrollo de un modelo que permita describir de manera más detallada las interacciones químicas de formación de aminoácidos sobre los hielos de los gránulos interestelares es un tema que permite el uso de los últimos avances en la química computacional para sistemas complejos (grandes).

Gracias al rápido desarrollo en los últimos años de los procesadores para PC y del sistema operativo Linux, es posible realizar cálculos computacionales muy exigentes utilizando una plataforma de hardware poco costosa. Para realizar el estudio que se propone, se utilizarán los programas Gaussian98 y Gamess2002 compilados en Linux. Inicialmente se realizarán cálculos para los reactivos y productos de la reacción de formación de glicina propuesta utilizando el método de Hartree-Fock de Campo Autoconsistente (HF-SCF) usando bases polarizadas y utilizando métodos perturbacionales para recuperar energía de correlación. Posteriormente se buscará una configuración estable para moléculas de H_2O adsorbidas sobre un análogo grafitico (como coroneno³ utilizando los mismos métodos de cálculo anteriormente mencionados y adicionalmente utilizando el método ONIOM que permite dividir el sistema molecular estudiado en dos o tres capas que se tratan a niveles de cálculo distinto⁴. Por último utilizaremos el método ONIOM para explorar la reacción de formación de glicina sobre el sistema grafito+ H_2O dando un peso mayor en cuanto a métodos de cálculo a la capa en la que se desarrolla la reacción.

³En el grupo se han realizado estudios de modelación de reacciones de importancia en el medio interestelar empleando como modelo de gránulo al coroneno($C_{24}H_{12}$)

⁴Por ejemplo, una capa del sistema molecular se puede tratar con el método MM (Mecánica Molecular), otra con AM1 y otra con HF-SCF.

Parte II

Estado Actual

1. Breve Introducción a la Astroquímica

1.1. Astroquímica y Cosmoquímica

Al empezar a estudiar el campo de la astroquímica uno de los primeros hechos que se asumen es que este es un campo de investigación que es poco común; sin embargo, al estudiar más a fondo se encuentra que viene desarrollándose desde principios del siglo pasado. Se puede decir que no hay una fecha exacta en la que se pueda ubicar el inicio de la astroquímica, algunos autores mencionan como fecha especial para la química interestelar a 1937 debido a la detección de la primera molécula interestelar (CH) [1][2], hay otros que mencionan a 1963 cuando se detectó por radiotelescopía al radical OH [3][4]. Por otro lado, se considera como fundamental la detección de H_2O [5] y NH_3 [6], que da para que escritores científicos como Asimov ubiquen un inicio de la astroquímica aún más reciente. Por ejemplo Asimov [7] dice:

“The increasing ability to detect microwave radiation with great precision, however, led to further surprises. In 1968 microwave frequencies characteristic of water molecules (with three atoms each) and ammonia molecules (with four atoms each) were detected in interstellar gas clouds. This was the beginning of what came to be called astrochemistry.”

Por otro lado existe otro campo denominado cosmoquímica. Este puede ser considerado hasta cierto punto como sinónimo de la astroquímica. Lo que los diferencia básicamente es su historia. Hoy en día tal diferencia histórica se hace evidente en los grupos de investigación que realizan estudios en uno u otro campo y que prefieren adoptar uno u otro nombre. Al parecer, la cosmoquímica se derivó como generalización de la geoquímica [8] por lo que gran parte de los investigadores de la cosmoquímica pertenecen a grupos de formación en geología. En cambio la astroquímica siguió la tradición de los científicos que se dedicaban a la espectroscopía, desde la segunda mitad del siglo XIX, después de la invención del espectroscopio en 1859 por parte de Bunsen y Kirchoff. Hay que recordar que uno de los objetos de estudio iniciales de la espectroscopía fueron las estrellas, así que uno de los primeros artículos en espectroscopía que escribió Kirchoff lo tituló “On the chemical analysis of the solar atmosphere” donde además de hacer referencia al estudio estelar menciona específicamente que este estudio es de carácter químico.

A los astroquímicos parece importarles más confrontar datos observacionales de las estrellas y del medio interestelar con estudios teóricos y de laboratorio, mientras que los cosmoquímicos parecen darle más importancia al estudio de los meteoritos y en estos, a sustancias relevantes al origen de la vida.

1.2. Medio Interestelar (InterStellarMedium)

La materia existente en el universo se encuentra concentrada [9] en las galaxias [10]. La materia que es detectable, está constituida por estrellas y material interestelar, este último

se encuentra agrupado en estructuras considerablemente amplias (1-100pc)⁵ y se le conoce comúnmente como nube interestelar[10]. Se supone que la materia existente en las galaxias cumple un ciclo entre materia estelar y materia interestelar (o ISM); por ejemplo, en nuestra galaxia tan sólo el 10 % de la materia corresponde al ISM[11], por lo que estamos en un periodo estelar. El estudio del ISM es hoy en día un amplio tema de estudio en astronomía[12], especialmente cuando se refiere al perteneciente a nuestra galaxia; sin embargo, acá simplemente nos limitamos a dar un pequeño esquema general de cómo se constituye.

La materia que se encuentra dentro del ISM se clasifica dentro de varios objetos interestelares. La Tabla 1 muestra algunos de estos elementos donde hay presencia de moléculas. La fuente de la mayoría de moléculas “complejas” encontradas en el ISM son las nubes interestelares y la química que se desarrolla en estas puede ocurrir o bien en fase gaseosa, en fase sólida o en fase heterogénea. La química en fase gaseosa es especialmente “clara” y es donde mayor trabajo se ha realizado, pero para el caso de la fase heterogénea el trabajo es más bien poco ya que es difícil integrar la química de superficies a los modelos astronómicos[14]. Un aspecto que cabe la pena resaltar es que la investigación astroquímica relaciona a la observación, el laboratorio y la teoría constantemente[15], es así que al observar cierto medio interestelar espectroscópicamente es necesario interpretar los espectros obtenidos, y la mejor manera de hacer esto es por comparación con los resultados de espectros moleculares obtenidos en el laboratorio, que bien pueden ser de moléculas comunes en la tierra o de moléculas que no serían estables y que por tanto es necesario sintetizar, o bien predecir sus espectros a partir de cálculos químico-cuánticos.

TABLA 1: OBJETOS DEL ISM		
Objeto	Densidad (cm^{-3})	Temperatura(K)
Regiones H^2	≈ 200	≈ 15
Regiones HI	≈ 25	≈ 120
Regiones HII	≈ 15	≈ 8000
Nubes Interestelares Densas	10 – 1000	50 – 100
Nubes Interestelares Difusas	$10^3 - 10^6$	< 50

Ya que buena parte de los estudios de la química interestelar se desarrollan en las nubes interestelares difusas y densas entonces es útil tener a su vez una clasificación específica para este tipo de objetos. En la Tabla 2 se muestra una clasificación más o menos detallada de los dos tipos de nubes existentes y sus características físicas[14].

⁵1pc = 1 parsec = 3,26 años luz

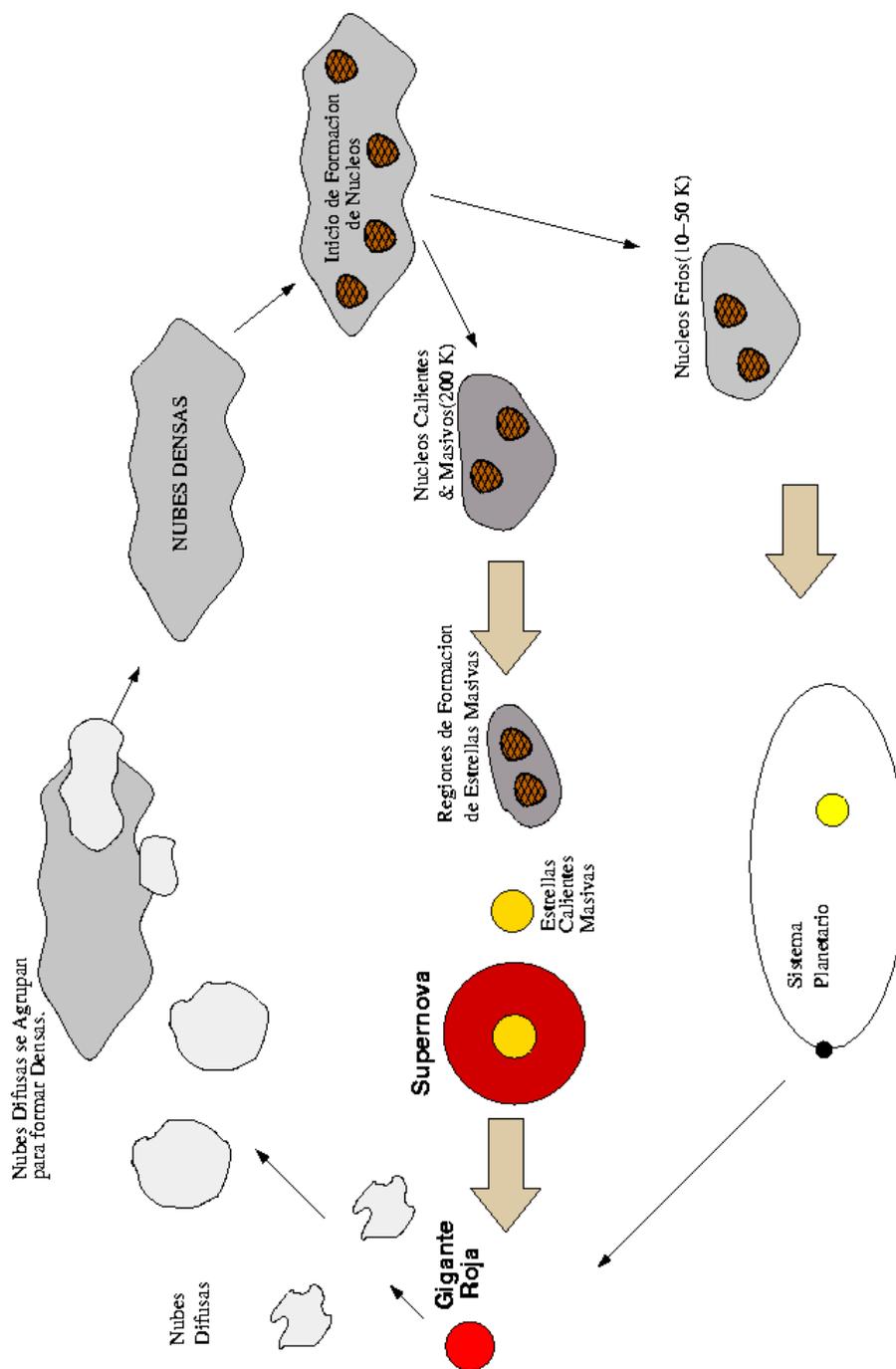


Figura 1: El ciclo del ISM [13]

TABLA 2: COMPOSICIÓN DE NUBES

Objeto	Densidad (cm^{-3})	Temperatura (K)	Principales Características Moleculares
Nubes Difusas			
Condiciones Típicas	100	50 – 100	Algunas diatómicas
Regiones Impactadas		≤ 4000	CH^+
Nubes Traslúcidas	1000	10 -50	Algunas poliatómicas
Nubes Densas			
Material intercentro	1000	10	Algunas poliatómicas
Núcleos Calmados	10^4	10	Muchas poliatómicas
<i>Objetos estelares jóvenes de baja masa</i>			
Núcleos sin estrellas	$10^4 - 10^6$	10	Muchas poliatómicas
Núcleos colapsantes	$10^4 - 10^6$	10	Agotamiento por gránulos
Discos protoplanetarios	$\leq 10^{10}$	30	Agotamiento por gránulos
<i>Objetos estelares jóvenes de alta masa</i>			
Núcleos moleculares calientes	10^6	100 – 300	Moléculas saturadas
Regiones impactadas	10^4	≤ 4000	Sputtering
Regiones fotón-dominadas	10^4	100 – 1000	Hidrocarburos Poliaromáticos (PAH's)

1.3. Reacciones en fase gaseosa

En las nubes interestelares prevalecen condiciones de baja densidad (Ver Tabla 2) y baja temperatura ($T \approx 100K$). Por lo tanto, la química en fase gaseosa que puede ocurrir en tales medios se ve restringida a procesos exotérmicos o a reacciones bimoleculares. Las reacciones ternarias o “trimoleculares” a estas condiciones son poco probables[11]:

$$\begin{aligned}
 t_{bimolecular} &\simeq 3 * 10^2 / n \text{ años} \\
 t_{trimolecular} &\simeq 3 * 10^{23} / n \text{ años} \\
 n &= \text{densidad de moléculas por } cm^3
 \end{aligned}$$

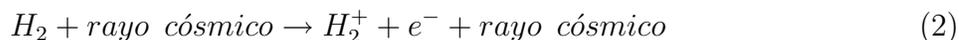
Por otro lado, sólo hay posibilidades de que los procesos exotérmicos ocurran si la constante de velocidad para la reacción es relativamente alta:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (1)$$

Por lo que E_a (Energía de Activación) debe ser comparable con la energía térmica kT de la ecuación de Arrhenius. Es así que a las reacciones en fase gaseosa, y especialmente a las que ocurren en las nubes interestelares densas se las puede agrupar como de tipo Ión-molecular, de Recombinación o de tipo Neutra-neutra.

Reacciones Ión-Moleculares.

La gran mayoría de las reacciones ión-moleculares no tienen energía de activación y ocurren rápidamente a temperaturas bajas[16]. Un ejemplo interesante son las reacciones en las que una de las especies involucradas es polar y neutra, caso en el cual la reacción es más rápida a bajas temperaturas que a temperatura ambiente encontrándose tal caso de acuerdo con las predicciones dadas por la teoría de captura[17]. En las reacciones del tipo neutra-neutra por lo general se tiene una energía de activación y por lo tanto por un buen tiempo se pensó que las reacciones ión-moleculares dominaban la química interestelar; sin embargo, resultados experimentales recientes muestran que cierto tipo de reacciones neutra-neutra pueden ocurrir rápidamente[18]. Para que se den las reacciones ión-moleculares en las nubes densas, es necesario primero que el H_2 presente⁶ se disocie; este es uno de los factores que demuestran claramente la importancia del hidrógeno molecular al comportarse como una “semilla” de las reacciones del tipo aquí descrito. Es así que los rayos cósmicos ionizan el H_2 :



El H_2 se convierte rápidamente en H_3^+ por la reacción:



El H_3^+ puede reaccionar con átomos para formar especies más complejas, por ejemplo puede reaccionar con O para formar el ión hidronio:



El H_3^+ también puede reaccionar con el C por un mecanismo análogo al anterior y terminar en la producción de CH_3^+ ; sin embargo, con N la reacción es endotérmica. Las anteriores reacciones son ejemplos de algunas de las reacciones más importantes del tipo ión-molecular, una clasificación de este tipo de reacciones se puede ver en la Tabla 3.

⁶El problema del H_2 se abordara más adelante

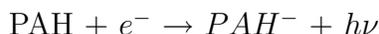
Reacciones de Recombinación

Se considera que las reacciones de recombinación constituyen el paso final en la síntesis de las moléculas interestelares dentro del ciclo de reacciones ión-moleculares. Este tipo de reacciones producen especies neutras cuando los iones moleculares positivos⁷ y los electrones reaccionan. Como se puede ver en la Tabla 3 las reacciones de recombinación pueden ser radiativas o disociativas, siendo el segundo tipo el más común. Hay un buen número de reacciones de recombinación disociativa que han sido estudiadas, por ejemplo[19, 20, 21]:



En este tipo de mecanismos todavía hay muchas preguntas por resolver ya que tanto experimental como teóricamente se han encontrado dificultades para medir o predecir la formación de las especies resultantes y encontrar resultados que estén de acuerdo con los estudios de velocidad de reacción.

Por último, es importante mencionar que recientemente se ha sugerido que en las nubes interestelares densas el portador principal de la carga negativa no sea el electrón[22]. Si existe una fracción considerable en abundancia de Hidrocarburos Poli-Aromáticos(PAH's) en este tipo de nubes, entonces reacciones del tipo:



podrían generar una mayor concentración de aniones moleculares(PAH^-) que de electrones. Sin embargo, todavía no ha sido aclarado si las afinidades electrónicas de los PAH's son lo suficientemente grandes como para que esto ocurra de manera significativa. También se ha encontrado que reacciones entre electrones y moléculas grandes presentan barreras de potencial donde no era de esperar que éstas existieran[23]. Si se encuentra definitivamente que los aniones moleculares(PAH^-) son más abundantes que los electrones, entonces sería necesario considerar las reacciones entre iones moleculares positivos y PAH^- , teniéndose que hasta el momento en este campo no hay mayor información.

Reacciones tipo Neutra-Neutra

En la actualidad todavía existe cierta incertidumbre sobre la importancia que tienen las reacciones neutra-neutra en fase gaseosa en la química interestelar debido a que las constantes de reacción para este tipo de reacciones determinadas experimentalmente resultan ser muy pequeñas: $k \geq 10^{-10} \frac{cm^3}{s}$; sin embargo, estudios recientes han demostrado que este tipo de reacciones sí pueden ser determinantes en el desarrollo de los procesos químicos en las nubes interestelares densas[24].

⁷Es importante notar el lenguaje usado en astroquímica, en vez de referirse a cationes moleculares

Las reacciones del tipo neutra-neutra pueden ser importantes en la síntesis de especies grandes sí, como se ha medido en variedad de estudios recientes, las reacciones que involucran átomos-radicales y las llamadas “especies estables” puedan ocurrir sin energía de activación y con constantes de velocidad en, o excediendo, el límite de los modelos de captura. Algunas de las reacciones sometidas a estudio recientemente son las siguientes[25, 26, 27]:



La relevancia que éstas tienen en la química interestelar se mide a partir de su utilidad predictiva cuando son integradas a redes relativamente grandes de reacciones que los astrofísicos llaman modelos[28].

Para generalizar los resultados de laboratorio es necesario comprender la dinámica de reacción, lo cual se encuentra en un estado incompleto por el momento. El inconveniente presentado por la existencia de barreras de activación en algunas de las reacciones de este tipo se puede entender tomando como ejemplo al oxígeno atómico, que se sabe que no reacciona eficientemente (en cada “colisión”) con moléculas neutras estables a temperatura ambiente, aunque sí reacciona rápidamente con muchos radicales y, por otro lado, el carbono atómico que parece reaccionar eficientemente con ciertos hidrocarburos estables[29, 30]. De acuerdo con lo visto previamente se considera que para resolver dicotomías como la anterior este es un campo fértil para inspección utilizando estudios químico-cuánticos del tipo ab-initio. Al igual que para las reacciones anteriores el esquema general de este tipo de reacciones se muestra en la Tabla 3.

TABLA 3: Tipos de Reacciones en Fase Gaseosa

I. Reacciones Ion-Moleculares
a) Transferencia de Carga
$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$
b) Asociación Radiativa
$A^+ + B \rightarrow AB^+ + h\nu$
c) Transferencia Atómica
$A^+ + BC \rightarrow AB^+ + C$
$AB^+ + C \rightarrow A^+ + BC$
II. Reacciones Neutra-Neutra
a) Transferencia Atómica
$A + BC \rightarrow AB + C$
b) Asociación Radiativa
$A + B \rightarrow AB + h\nu$
c) Quemionización
$A + B \rightarrow AB^+ + e^-$
III. Reacciones de Recombinación
a) Radiativa
$A^+ + e^- \rightarrow A + h\nu$
b) Disociativa
$AB^+ + e^- \rightarrow A + B$

1.4. Reacciones en fase heterogénea

Las reacciones en fase heterogénea en el ISM están determinadas por el problema, conocido hace tiempo, de la superabundancia de H_2 en las nubes interestelares. Lo que se quiere decir con superabundancia es que los modelos iniciales (que sólo consideraban las reacciones en fase gaseosa) y aún los actuales, predicen una cantidad de H_2 inferior a la que se infiere de las observaciones espectroscópicas, el problema radica en que las constantes de velocidad para los posibles procesos de formación de H_2 a partir de H atómico son muy pequeñas, o bien la densidad de electrones en las nubes moleculares densas es insuficiente, así que ni la asociación radiativa:



ni los procesos iónicos competitivos al anterior:



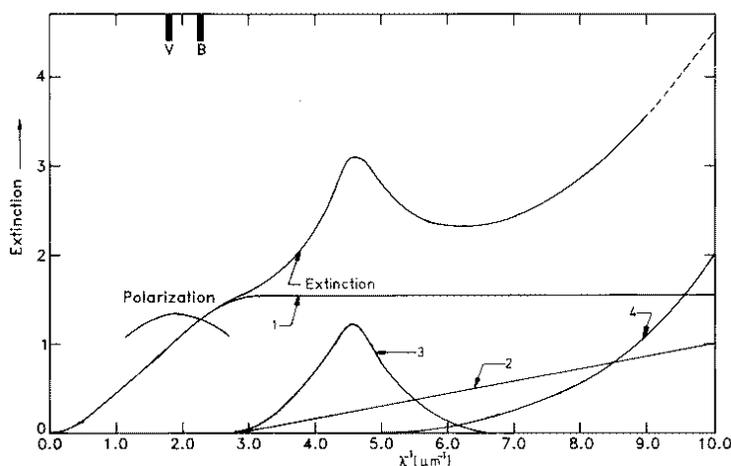


Figura 2: Gráfica de Extinción Interestelar [15]

y



son procesos eficientes, así que la única solución al problema es considerar a los gránulos interestelares como catalizadores de esta reacción[31]:



Una vez que se forma el H_2 la energía en exceso es absorbida por el gránulo y posteriormente el H_2 se puede desorber térmicamente generando así el H_2 de la ecuación 2.

Si la solución al problema de la superabundancia de H_2 se encuentra en los gránulos interestelares es entonces importante determinar cual es la composición y estructura de estos. La teoría de mayor aceptación en el momento es la propuesta por Greenberg[32, 33] que sostiene que hay varias clases de gránulos interestelares y que dependiendo de su tamaño y composición estos explican la gráfica de extinción lumínica vs. número de onda Fig. 2 (Para una descripción más detallada ver [34])

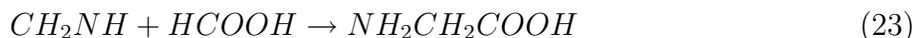
En este estudio consideraremos a los gránulos conformados por una capa interior compuesta de silicatos, una capa intermedia compuesta por un material refractario de naturaleza gráfica y una última capa compuesta por un hielo sucio (H_2O principalmente y CH_4 , NH_3 , ... como impurezas)

1.5. Caminos para la formación de glicina

Uno de los grandes incentivos en el desarrollo de la astroquímica ha sido su cercanía con el problema del origen de la vida, es así que desde el famoso experimento de Stanley Miller (realizado en el laboratorio de Harold Urey) inspirado por las ideas de Haldane y Oparin respecto al origen extraterrestre de las moléculas de la vida, una cantidad considerable de grupos de investigación interdisciplinarios se han dedicado a abordar el problema

desde diferentes puntos de vista. Algunos se dedican a detectar las moléculas de la vida en los meteoritos[35], otros se dedican a buscar sus huellas en el espacio, otros se las imaginan en el computador, otros suponen como se crearon y tratan de recrear estos procesos en el laboratorio, en fin, este campo es uno de los más fértiles para la investigación interdisciplinaria como se mencionó anteriormente, además posee la gran ventaja de ser, en más de una oportunidad, generadora de descubrimientos no buscados (serendipity). Ejemplos claros de esto pueden ser el descubrimiento del pacioleno⁸ y el descubrimiento y síntesis de moléculas que no se encuentran comúnmente en la Tierra.

Por las razones dadas anteriormente, una de las preguntas actuales que se hacen los astroquímicos es sí es posible la síntesis de aminoácidos en el medio interestelar y que estos sean lo suficientemente estables como para ser detectados espectroscópicamente[37]. Recientemente un artículo polémico proclama que existe suficiente evidencia para suponer la existencia de glicina en el ISM[38], aunque tal evidencia no ha sido confirmada hasta el momento. Por otro lado, se ha sugerido[39] que la formación de aminoácidos en el ISM podría darse a través de reacciones específicas en fase gaseosa. Sin embargo, estudios recientes demuestran que la fotoestabilidad es muy baja para los aminoácidos que no tengan protección contra la radiación UV en el ISM y por lo tanto serían destruidos rápidamente (tal sería el caso en las nubes interestelares difusas). Lo anterior no implica que los aminoácidos no puedan sintetizarse en el ISM sino que estos tienen que encontrarse resguardados contra la radiación UV, por lo que la síntesis de los aminoácidos podría ocurrir en sitios que provean un resguardo contra tal radiación como, por ejemplo, los gránulos interestelares y las nubes interestelares densas. Específicamente respecto a la glicina hasta el momento sólo hemos encontrado un camino de síntesis[40, 41]. Este supone que la glicina se formaría por la reacción directa entre:



tal suposición está basada en resultados experimentales obtenidos de la radiación UV de análogos de hielos interestelares en el laboratorio[42]. El estudio supone que los reactivos se formarían gracias a la radiación UV y luego simplemente se recombinarían para formar el aminoácido. Una vez que se ha formado la glicina, el camino hacia otros alfa-aminoácidos es relativamente “fácil”, ya que estos podrían sintetizarse con la sustitución de los hidrógenos alfa. Dentro del estudio químico-cuántico mencionado se tiene en cuenta el efecto bulk del hielo a través del modelo de solvatación IPCM (Isodensity Surface Polarizable Continuum Model) que simplemente provee un término de corrección a la energía de los estados que se tienen en cuenta en la reacción, además de usar esta aproximación en estudios anteriores el mismo autor ha considerado la interacción microscópica explícita con moléculas de H_2O aunque estas no han sido pasado de dos y para un número limitado de reacciones[43, 44, 45]

1.6. Generalidades del método ONIOM

Hablar del método ONIOM tiene un antecedente claro, queremos realizar cálculos químico-computacionales para sistemas de muchos átomos y que los resultados obtenidos de estos nos permitan realizar buenas predicciones químicas. Es así que es necesario obtener un balance

⁸El buckminsterfullereno(C_{60}) debería llamarse pacioleno si los créditos se otorgaran justamente[36]

entre la “precisión” y el costo computacional en los cálculos. Como es bien sabido de hace tiempo, se persigue obtener métodos ab-initio que tengan un escalamiento lineal(ver Fig. 3).

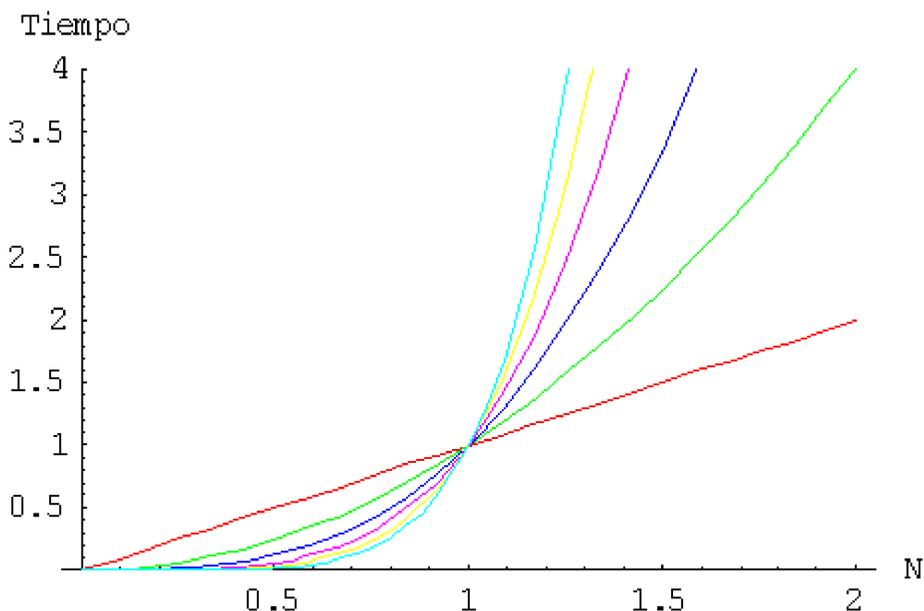


Figura 3: Gráfica cualitativa del escalamiento de métodos químico-computacionales. La función que se grafica es: $\text{Tiempo}(N) = N^x$ donde las potencias de la función corresponden a: $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ para las curvas roja, verde, azul, rosada, amarilla y cyan, respectivamente, y N se refiere al número de átomos en el sistema multiplicado por 100, y la escala de tiempo es en horas multiplicadas por 10.

Cuando realizamos cálculos de muchos átomos el tiempo de cálculo aumenta en alguna potencia de N especialmente si se trata de métodos de alta correlación como CCSD(T), por ejemplo, que escala a la quinta o sexta potencia. En el momento hay métodos que escalan mejor que el ejemplo dado anteriormente como por ejemplo los métodos de escalamiento lineal usando DFT[46].

Otra opción para sobrellevar el problema del costo computacional es el de utilizar diferentes metodologías de cálculo para diferentes partes del sistema, a estos métodos se les conoce como híbridos y tal vez los más difundidos son los del tipo QM/MM(Quantum Mechanics/Molecular Mechanics) que tienen en cuenta los efectos de solvente, es así que en tales métodos se hace una partición del sistema en soluto(QM) y solvente(MM) y tal partición se tiene en cuenta en el Hamiltoniano del sistema:

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_X^o + \hat{H}_{Xs} + \hat{H}_{ss} \quad (24)$$

\hat{H}_X^o es el Hamiltoniano del soluto, \hat{H}_{Xs} es el Hamiltoniano que describe la energía de interacción QM/MM entre soluto y solvente y \hat{H}_{ss} es la energía de interacción entre las moléculas de soluto en la partición MM.

En 1995 otro método QM/MM se desarrolló utilizando una metodología un poco diferente que no modifica el Hamiltoniano del sistema sino que simplemente tiene en cuenta particiones

Quantum Mechanics	quality
<i>Ab initio MO Methods</i>	
CCSD(T)/QZP	quantitative (1~2 kcal/mol) but expensive
MP2/DZP	semi-quantitative and doable
(DFT) B3LYP/DZP	semi-quantitative and cheap
HF/MZ	qualitative
<i>Semi-empirical MO Methods</i>	
AM1, PM3, MNDO	semi-qualitative
Classical Mechanics (Molecular Mechanics Force Field)	
MM3, Amber, Charmm	semi-qualitative (no bond-breaking)

Figura 4: Escalamiento y Métodos. Tomado de la página de internet del grupo de Keiji Morokuma.

de la energía total de acuerdo con el método.

1.6.1. Cronología del método ONIOM

Se puede decir que el método ONIOM se ha desarrollado en tres etapas, así:

- IMOMM[47]: Integrated Molecular Orbital + Molecular Mechanics
- IMOMO[48]: Integrated Molecular Orbital + Molecular Orbital
- ONIOM[49]: Our Own N-Layered Integrated Molecular Orbital + Molecular Mechanics Method

El último método recoge a los anteriores y es el que se encuentra implementado hoy día en G98. Los métodos restantes se implementaron en G92 y G94 respectivamente.

1.6.2. Detalles del método ONIOM

En los sistemas híbridos existen dos problemas fundamentales, primero: “Como considerar los átomos de enlace entre un método y otro” y segundo: “Como se tiene en cuenta la interacción entre la parte “interna” y “externa” del sistema?”

1.6.3. Energía de interacción

Del primer problema hablaré más tarde, hay dos formas de tratar el segundo, una se conoce como el *esquema de conexión* donde la energía total del sistema $E(X - Y)$ (X, región interna y Y externa) se define como:

$$E(X - Y) = E_{high}(X) + E_{low}(Y) + E_{interlayer}(X, Y) \quad (25)$$

Y el otro se conoce como *esquema de extrapolación ó embebimiento(embedding)* donde la $E(X - Y)$ se define:

$$E(X - Y) = E_{low}(X - Y) - E_{low}(X) + E_{high}(X) \quad (26)$$

Es importante resaltar que en el caso anterior no se necesita de un Hamiltoniano especial para considerar la interacción ya que como es evidente de la formulación la interacción se trata completamente en el nivel bajo(low) de teoría.

De las ecuaciones (2) y (3) es claro que:

$$E_{low}(Y) + E_{interlayer}(X - Y) = E_{low}(X - Y) - E_{low}(X) \quad (27)$$

Es evidente también que las dos formas de considerar el problema son equivalentes si $E_{interlayer}(X - Y)$ corresponde a la energía de interacción “exacta” en el nivel de teoría bajo.

Para ver más claramente lo anterior es útil guiarse por la Figura 5, donde se grafica el nivel de teoría contra el tamaño del sistema.

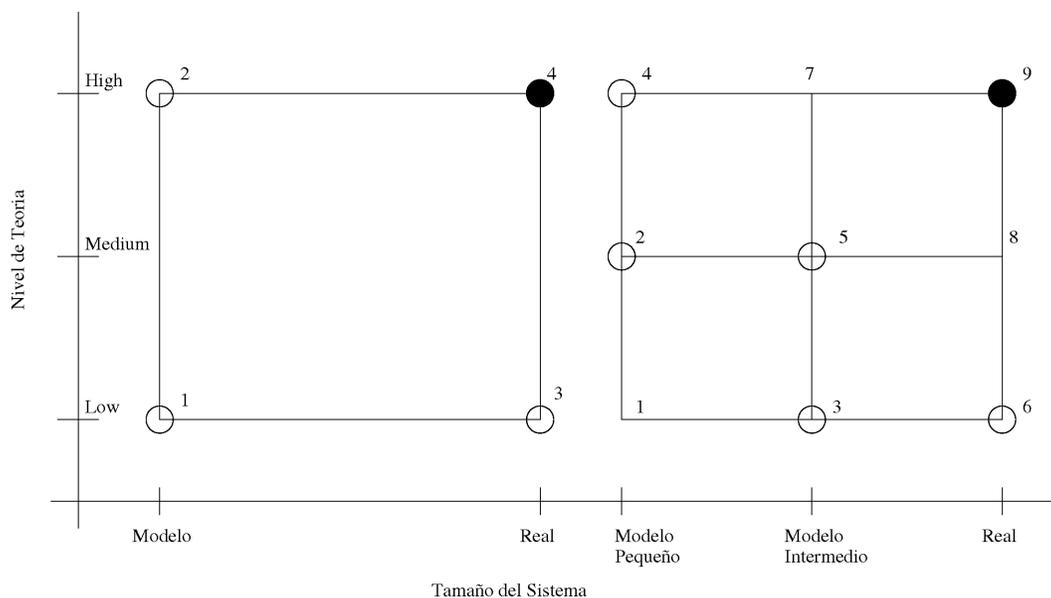


Figura 5: El esquema de extrapolación de ONIOM

De la Figura 5 entonces podemos ver que la expresión para el método ONIOM de dos capas(ONIOM2) será:

$$E_{ONIOM2} = E_3 - E_1 + E_2 \quad (28)$$

Donde E_{ONIOM2} es una aproximación a la energía ideal:

$$E_4 = E_{ONIOM2} + D \quad (29)$$

Donde D sería el error del método de extrapolación, que en caso de resultar constante para dos estructuras diferentes(i.e. Reactivos y Estado de Transición) al hacer una diferencia

de energía ΔE_4 entre puntos de la PES, este valor se anularía y por lo tanto, se podría realizar predicciones correctas para energías de activación, por mencionar un ejemplo.

Para un sistema de tres capas la expresión para la energía total E_{ONIOM3} está dada por:

$$E_{ONIOM3} = E_6 - E_3 + E_5 - E_2 + E_4 \quad (30)$$

Lo anterior también resulta claro de la Figura 5. Por otro lado también resulta claro que si se calcula E_{ONIOM2} usando los puntos 1, 4 y 6, y la diferencia entre E_{ONIOM2} y E_{ONIOM3} es constante, entonces se podría omitir la capa intermedia del cálculo de tres capas.

1.6.4. Átomos de enlace

Como se dijo anteriormente uno de los problemas a tratar son los átomos de enlace, entre la parte del sistema que se considera a un nivel de teoría alto y el que se considera en uno bajo. Tal vez la mejor forma de ver la subdivisión hecha para considerar cada uno de los subsistemas involucrados en el método es considerando un sistema molecular simple, por ejemplo, una reacción S_{N2} y ver los subsistemas formados como se puede ver en la Figura 6.

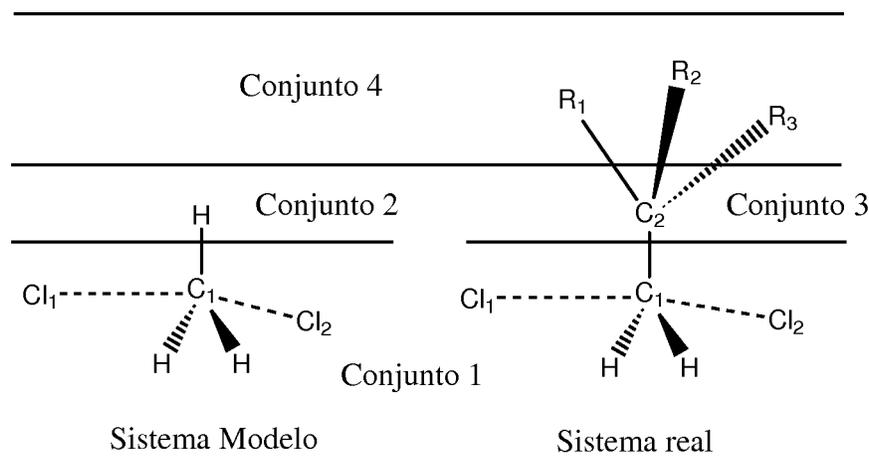


Figura 6: Particiones en ONIOM

A los átomos presentes tanto en el sistema modelo como en el real se les denomina como conjunto 1 y sus coordenadas se representan con \mathbf{R}_1 , los átomos del conjunto 2 son aquellos que se introducen artificialmente para poder realizar el cálculo del sistema modelo cuando existen átomos de enlace entre niveles de teoría en la molécula y sus coordenadas se representan por \mathbf{R}_2 , en el sistema real los átomos del subconjunto 2 se reemplazan por los átomos descritos por \mathbf{R}_3 . Por último los átomos que pertenecen a la capa externa y que no son sustituidos por átomos de enlace pertenecen al conjunto 4 con coordenadas \mathbf{R}_4 . Luego la energía del sistema ONIOM depende de las coordenadas anteriores de la siguiente manera:

$$E_{ONIOM} = E_{ONIOM}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) \quad (31)$$

Ahora, uno de los problemas que el método ha tenido desde su primera formulación, ha sido el de mantener el mismo número de grados de libertad que se encuentran al resolver el problema usando solo un nivel de teoría. La solución, mas bien reciente y reportada en [49] es definir a \mathbf{R}_2 en función de \mathbf{R}_1 y \mathbf{R}_3 :

$$\mathbf{R}_2 = f(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) \quad (32)$$

La forma funcional de la dependencia de \mathbf{R}_2 se puede escojer de cualquier manera, sinembargo la propuesta por Morokuma et al. es:

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 + g(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1) \quad (33)$$

Es así que \mathbf{R}_2 depende del parámetro g , que se mantiene constante y que puede ser modificado cuando sea necesario.

1.6.5. Gradientes y hessiana

Una vez se obtiene una expresión para la energía ONIOM teniendo en cuenta la dependencia funcional entre los átomos del conjunto 2 con los del 1 y el 3, entonces se puede definir facilmente el gradiente y la Hessiana para la energía ONIOM:

$$\nabla E_{ONIOM2} = \nabla E_3 - \nabla E_1 * \mathbf{J}(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) + \nabla E_2 * \mathbf{J}(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) \quad (34)$$

donde \mathbf{J} es el jacobiano que realiza la transformación de coordenadas debida a la dependencia funcional mencionada anteriormente.

Ahora para las segundas derivadas de la energía respecto a las coordenadas, o la matriz Hessiana:

$$\mathbf{H}_{ONIOM} = \nabla^2 \mathbf{E}_{ONIOM} \quad (35)$$

$$\mathbf{H}_{ONIOM2} = \mathbf{H}_3 - \mathbf{J}^T(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) * \mathbf{H}_1 * \mathbf{J}(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) \quad (36)$$

$$+ \mathbf{J}^T(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) * \mathbf{H}_2 * \mathbf{J}(\mathbf{R}_2; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) \quad (37)$$

Además de poder calcular el gradiente y la Hessiana con ONIOM tambien se pueden calcular facilmente propiedades, por ejemplo, propiedades relacionadas con el campo eléctrico \mathbf{F} , así el momento dipolar en ONIOM estaría dado por:

$$\mu = \frac{\partial E_{ONIOM2}}{\partial \mathbf{F}} \quad (38)$$

$$\mu = \frac{\partial E_3}{\partial \mathbf{F}} - \frac{\partial E_1}{\partial \mathbf{F}} + \frac{\partial E_2}{\partial \mathbf{F}} \quad (39)$$

Es así que en resumen el método ONIOM permite en el presente realizar cálculos de energía de punto sencillo, o bien, optimizaciones, o gradientes, frecuencias vibracionales y derivadas del campo eléctrico.

Parte III

Objetivos

2. Objetivo General

- Este trabajo busca contribuir en la descripción teórica de la absorción de agua sobre modelos de refractario orgánico del gránulo interestelar y de una reacción química conducente a la formación de glicina sobre un modelo sencillo de hielo interestelar que podría ocurrir en las nubes interestelares densas. Con lo anterior buscamos cooperar en el estudio de las relaciones entre la Química y la Astrofísica desde la catálisis heterogénea.

3. Objetivos Específicos

- Aprender a utilizar los métodos MP2 y ONIOM para el estudio de algunas interacciones en los gránulos interestelares.
- Construcción de por lo menos dos análogos del refractario orgánico presente en los gránulos de polvo interestelar.
- Estudiar los perfiles de energía potencial de la posible absorción de moléculas de H_2O sobre los modelos de refractario orgánico propuestos.
- Analizar energéticamente el mecanismo de formación de glicina en un modelo sencillo de hielo interestelar.

Parte IV

Metodología

1. Estudiaremos, siguiendo el comportamiento de los perfiles de energía potencial, la adsorción de la molécula H_2O sobre dos análogos grafiticos: Circumcoroneno ($C_{54}H_{18}$) y una Bicapa tipo grafito ($C_{54}H_{18} : C_{40}H_{18}$). El estudio lo realizaremos sobre los átomos y enlaces del anillo central del Circumcoroneno. Utilizaremos el método HF-MP2/6-31G**[50] para el caso del Circumcoroneno y en el caso del modelo de bicapa usaremos el método ONIOM[51, 52, 47]; procuraremos que el sistema modelo⁹ seleccionado en el método ONIOM comparta el mismo nivel de cálculo y base con el empleado para el caso del Circumcoroneno.
2. En el caso de obtener perfiles atractivos para el fenómeno de adsorción optimizaremos el sistema como es usual en los estudios de catálisis cuántica computacional[53, 54, 55, 56, 57, 58].
3. Para modelar la reacción:



Se explorará la Hipersuperficie de Energía Potencial (PES) de la reacción en diferentes etapas:

- a) Cálculo de la geometría de mínima energía (HF/6-31G**) para los reactivos, intermediario y producto.
- b) Adsorción por separado de reactivos, intermediario y producto (i.e. Perfiles atractivos de energía potencial) sobre un agregado de hielo de 4[59] o 12[60] aguas dependiendo de las posibilidades de cómputo ver Figuras 3 y 4.
- c) Modelar la reacción en presencia del sustrato con el método ONIOM.

En todo el estudio se utilizará preferentemente el programa Gaussian Rev. A11[61] y si es necesario el programa Gamess2002[62].

⁹Ver la definición de sistema modelo en la Parte II

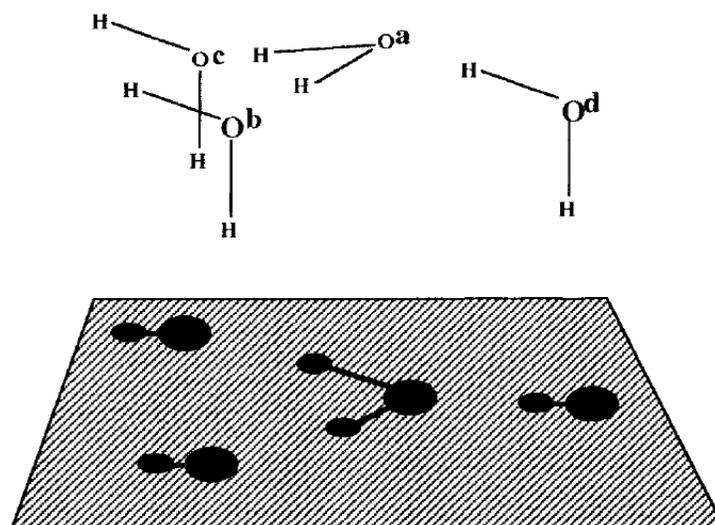


Figura 7: Agregado (cluster) de 4 aguas

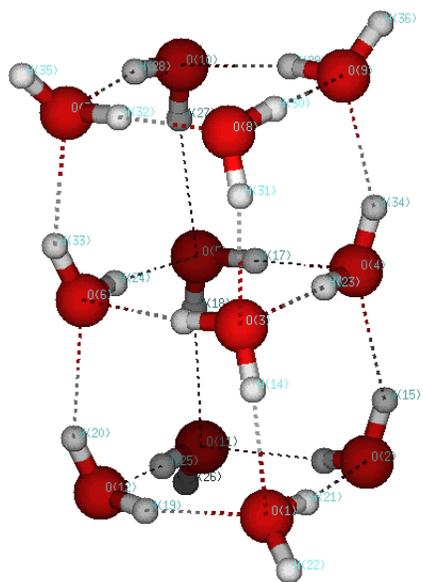


Figura 8: Agregado (cluster) de 12 aguas

Parte V

Bibliografía

Referencias

- [1] Swings, P. and Rosenfeld, L. *Ap. J.* **86**, 483 (1937).
- [2] Arnau, A., Tuñon, I., and Silla, E. *J. Chem. Ed.* **72**, 776–781 (1995).
- [3] Weinreb, S., Barret, A. H., Meeks, M. L., and Henry, J. C. *Nature* **200**, 829 (1963).
- [4] Carbó, R. and Ginebreda, A. *J. Chem. Ed.* **62**(10), 832–836 (1985).
- [5] Cheung, A. C., Rank, D. M., Townes, C. H., Thornton, D. D., and Welch, W. J. *Nature* **221**, 621–626 (1969).
- [6] Cheung, A. C., Rank, D. M., Townes, C. H., Thornton, D. D., and Welch, W. J. *Phys. Rev.* **21**, 1701–1705 (1968).
- [7] Asimov, I. *Asimov's Chronology of Science & Discovery*, 707. Harper Collins Publisher, 1 edition (1994).
- [8] Kragh, H. *Annals of Science* **57**, 353–368 (2000).
- [9] Landy, D. S. *Sci. Am.* , 38–45 (1999).
- [10] Herbst, E. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 27–53 (1995).
- [11] Watson, W. D. *Rev. Mod. Phys* **48**(4), 513–552 (1976).
- [12] Reynolds, J. R. *Sci. Am.* , 34–43 Enero (2002).
- [13] Ehrenfreund, P. and et al. *Laboratory Astrophysics and Space Research*, chapter The Interstellar Medium a General Introduction, 1–36. Kluwer Academic (1999).
- [14] Herbst, E. *Chem. Soc. Rev.* **30**, 168–176 (2001).
- [15] Greenberg, M. and Mendoza-Gomez, C. *Interstellar Dust Evolution: A Reservoir of Prebiotic Molecules*, 1–32. Kluwer Academic Publishers (1993).
- [16] Solomon, P. J. and Werner, M. *Astrophys. J.* **165**, 41 (1971).
- [17] Clary, D. C. *Ann. Rev. Phys. Chem* **41**, 61 (1990).
- [18] Sims, I. R., Queffelec, J. L., A., D., Rebrion-Rowe, C., Travers, D., Bocherei, P., Rowe, B. R., and Smith, I. W. M. *J. Chem Phys.* **100**, 4229 (1994).
- [19] Green, S. and Herbst, E. *Astrophys. J.* **229**, 121–131 (1979).
- [20] Galloway, E. T. and Herbst, E. *Astrophys. J.* **376**, 531 (1991).

- [21] Bates, D. R. *Astrophys. J.* **344**, 531 (1989).
- [22] Herbst, E. *Advances in Gas-Phase Ion Chemistry*, volume 3, chapter Ion-Molecule Chemistry in Interstellar Clouds: Successes and Problems, 1–47. JAI Press (1998).
- [23] Smith, D., Spanel, P., and Mark, T. D. *Chem. Phys. Lett.* **213**, 202 (1993).
- [24] Smith, D. *Chem. Rev.* (1992).
- [25] Herbst, E. and Woon, D. *Astrophys. J.* **489**, 109–112 (1997).
- [26] Woon, D. and Herbst, E. *Astrophys. J.* **465**, 795–799 (1996).
- [27] Woon, D. and Herbst, E. *Astrophys. J.* **477**, 204–208 (1997).
- [28] Le Teu, Y. H., Millar, T. J., and Markwick, A. J. *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **146**, 157–168 (2000).
- [29] Clary, D. C., Haider, N., Husain, D., and Kabir, M. *Astrophys. J.* **422**, 416–422 (1994).
- [30] Heider, N. and Husain, D. *J. Photochem. Photobiol.* **70**, 119–124 (1993).
- [31] Hollenbach, D. and E., S. E. *Astrophys. J.* **163**, 155–164 (1971).
- [32] Greenberg, M. and Aigen, L. *Astron. Astrophys.* **323**, 566–584 (1997).
- [33] Greenberg, M. and S., C. *arXiv:astro-ph/0006337*, 1–25 Junio 23 (2000).
- [34] Esguerra, M. and Villaveces, J. L. Master’s thesis, Universidad Nacional de Colombia, (1999).
- [35] Ehrenfreund, P. and et al. *pnas* **98**, 2138–2141 (1998).
- [36] Aquilanti, V. In *Simposio Internazionale: Chimica dei Plasma e Laser-Chimica(Bari, 14-15 Ottobre 1996)*, dei Lincei, A.Ñ., editor, volume 24, 143–156. Fondazione Donegani, (1998).
- [37] Ehrenfreund, P., Bernstein, M. P., Dworkin, J. P., Sandford, S. A., and Allamandola, L. J. *Astrophys. J.* **550**, L95–L99 (2001).
- [38] Snyder, L. E. *Origins Life Evol. Biosphere* **27**, 115 (1997).
- [39] Ehrenfreund, P. and Charnley, S. B. *Ann. Rev. Astron. Astroph.* **38**, 427–483 (2000).
- [40] Woon, D. *Astrophys. J.* **571**, L000–L000 June (2002).
- [41] Woon, D. *Int. J. Quant. Chem.* **88**, 226–235 (2002).
- [42] Bernstein, M. P., Dworkin, J. P., Sandford, S. A., Cooper, G. W., and Allamandola, L. J. *Nature* **416**, 401 (2002).
- [43] Woon, D. *Icarus* **142**, 550–556 (1999).

- [44] Woon, D. *Icarus* **149**, 277–284 (2001).
- [45] Woon, D. *J. Phys. Chem. A* **105**, 9478–9481 (2001).
- [46] Scuseria, G. *J. Phys. Chem.* **103**, 4782 (1999).
- [47] Maseras, F. and K., M. *J. Comp. Chem.* **16**, 1170 (1995).
- [48] Humbel, S., Sieber, S., and K., M. *J. Chem. Phys.* **105**, 1959 (1996).
- [49] Svensson, M., Humbel, S., Froese, R. D., Matsubara, T., Sieber, S., and K., M. *J. Phys. Chem.* **100**, 19357 (1996).
- [50] Head-Gordon, M., Pople, J. A., and Frisch, M. J. *Chem. Phys. Lett.* **153**, 503 (1988).
- [51] Dapprich, S., Komaromi, K., Byun, K. S., Morokuma, K., and Frisch, M. J. *Theo. Chem. Act.* (1998).
- [52] Dapprich, S., Komaromi, K., Byun, K. S., Morokuma, K., and Frisch, M. J. *Theo. Chem. Act.* (1998).
- [53] Sauer, J. *Chem. Rev.* **89**(1), 199–248 (1989).
- [54] Poveda, F. M. *Contribución al Estudio Teórico de Reacciones de Fragmentos C1 Sobre una Superficie de Niquel*. PhD thesis, Universidad Nacional de Colombia, Marzo (1995).
- [55] Ricca, A. and Drocco, J. A. *Chem. Phys. Lett.* **362**, 217–223 Agosto (2002).
- [56] Whitten, J. L. and Yang, H. *Surface Science Reports* **24**, 1–70 (1996).
- [57] Zaera, F. *Progress in Surface Science* **69**, 1–98 (2001).
- [58] Ruetter, F. *Química Teórica*, volume III of *Nuevas Tendencias*, chapter 13. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (1991).
- [59] Geiger, F. M., Hicks, J. M., and Dios, A. C. *J. Phys. Chem.* **102**, 1514–1522 (1998).
- [60] Woon, D. *Astrophys. J.* **569**, 541–548 Abril (2002).
- [61] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. J., Montgomery, J. A., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., and et al. (2002).
- [62] SCHMIDT, BALDRIDGE, BOATZ, ELBERT, GORDON, JENSEN, KOSEKI, MATSUNAGA, NGUYEN, SU, WINDUS, , DUPUIS, and MONTGOMERY. *J. Comp. Chem.* (2002).