



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

# **Síntesis de Biomoléculas en el Medio Interestelar: Estudio Computacional**

*Autora: María Isabel Carazo Hernán*

*Tutores: Pilar Redondo y Victor M. Rayón*



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar agradecer el trabajo fin de grado a mis tutores, Pilar Redondo y Víctor Rayón, porque se han involucrado totalmente con la realización del mismo. Gracias a su tiempo, correcciones y consejos he podido llevar a cabo este Trabajo satisfactoriamente.

Y a toda mi familia, en especial a mis padres y hermana, por el apoyo que me han dado y la paciencia que han tenido conmigo. Siempre que los he necesitado he podido contar con ellos.

María Carazo Hernán



# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Astroquímica	4
1.2 Astrobiología	9
1.3 Formación del glicolaldehído en el medio interestelar	12
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	17
2.1 Objetivos	19
2.2 Plan de trabajo	20
3. METODOLOGÍA	21
3.1 Aproximación de Born-Oppenheimer	24
3.2 Métodos de resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica	26
3.2.1 Métodos ab-initio	26
3.2.1.1 Método de Hartree-Fock	27
3.2.1.2 Método de Post-Hartree-Fock	30
3.2.1.2.1 Método de Perturbaciones de Møller-Plesset (MPn)	31
3.2.1.2.2 Método Colupled-Cluster	33
3.2.2 Teoría del funcional de la densidad (DFT)	34
3.3 Funciones base	36
3.4 Superficie de energía potencial	39
3.4.1 Camino de reacción	40
3.5 Análisis de la densidad electrónica: teoría de la estructura molecular de bader	41
3.6 Reacciones en fase condensada: efectos del disolvente	43
4. RESULTADOS	45
4.1 Reacción $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$	47
4.2 Reacción $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$	55
4.2.1 Reacción en fase gas	55
4.2.2 Reacción en superficie de los hielos	57
4.3 Reacción $\text{H}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{CO}$	58
4.4 Análisis de la densidad electrónica	62
4.4.1 Reacción $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$	62
4.4.2 Reacción $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$	66
4.4.3 Reacción $\text{H}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{CO}$	70
5. CONCLUSIONES	75
6. BIBLIOGRAFÍA	79
7. LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS	85



## **ABSTRACT**

Glycolaldehyde ( $\text{HCOCH}_2\text{OH}$ ), the simplest sugar, has been detected in different sources of the interstellar medium. This sugar is the first step of the ribose formation, which is clue for the ribonucleic acid, RNA, formation, and therefore directly related to the origin of life. Today, it is not well established the formation of glycolaldehyde in the interstellar medium. A theoretical study of different reactions given glycolaldehyde precursors has been carried out in this study. Different theoretical approaches have been employed. Specifically, we have analyzed the following reactions:  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{COH}^+$ ;  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}^+$ . Different products, intermediates and transition states are characterized in their respective Potential Energy Surfaces (PES). In addition, a topological analysis of the electronic density in the framework of the Bader's Quantum Theory of Atoms in Molecules has been carried out for the stationary points located on the PES. Protonated and neutral glycolaldehyde formation from the  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{COH}^+$  and  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$  reactions, respectively, are exothermic processes but they present a net activation barrier that make these reactions infeasible under interstellar conditions. However, ionized glycolaldehyde formation from reaction  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}^+$  is an allowed process, exothermic and barrier free.

## **RESUMEN**

El glicolaldehído ( $\text{HCOCH}_2\text{OH}$ ), el azúcar más simple, ha sido detectado en diversas zonas del medio interestelar. Este azúcar se origina en la primera etapa de formación de ribosa, que a su vez es clave para formar ácido ribonucleico, ARN, directamente relacionado con el origen de la vida. En la actualidad no se conoce el mecanismo por el cual se forma el glicolaldehído en el medio interestelar. Por ello, en este trabajo hemos realizado un estudio teórico, utilizando diferentes metodologías de la Química Computacional, de posibles vías de formación del glicolaldehído. En concreto, las reacciones que hemos estudiado son:  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{COH}^+$ ;  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}^+$ . Se han caracterizado para cada una de las reacciones diferentes productos, intermedios y estados de transición. Además, hemos llevado a cabo un análisis detallado de la densidad electrónica en términos de la Teoría de Bader de Átomos en Moléculas para los puntos estacionarios localizados en las diferentes superficies de energía potencial. Se ha obtenido que la formación de glicolaldehído protonado y neutro a partir de las reacciones  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{COH}^+$ ;  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$ , respectivamente, son procesos exotérmicos pero presentan una barrera neta de activación, lo que las hace inviables en el medio interestelar. La formación de glicolaldehído ionizado a partir de la reacción  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}^+$  es un proceso viable al ser exotérmico y carecer de barrera de activación.



# **1. INTRODUCCIÓN**

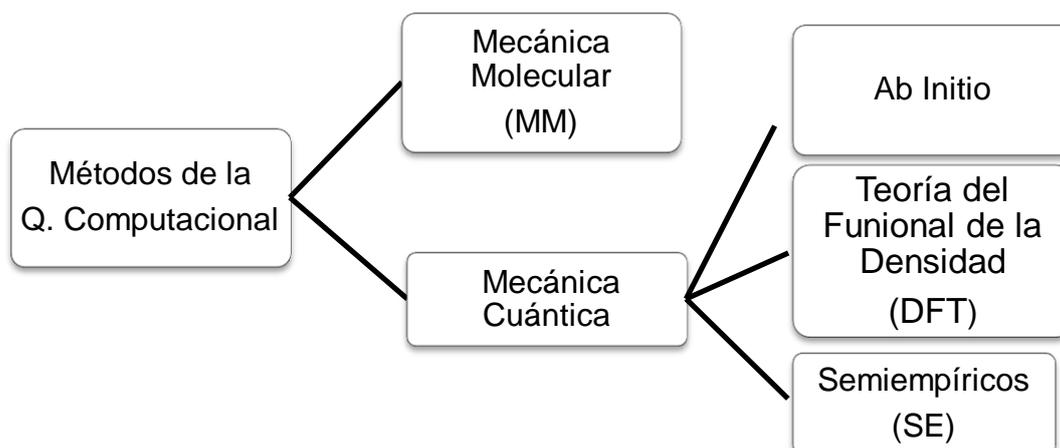


La Química Computacional es una disciplina relativamente joven, aparece de la evolución de la Química Teórica con el objetivo de investigar el comportamiento de la materia a nivel molecular mediante ordenadores; en otras palabras, la Química Computacional es sinónimo de modelización computacional (Lewars 2011).

Nos permite investigar una gran cantidad de propiedades y comportamientos moleculares como son:

- La geometría molecular: además de obtener distancia y ángulos de enlace, es posible caracterizar la forma y tamaños relativos de moléculas y macromoléculas.
- La energía de todo tipo de especies químicas (incluyendo estados de transición, intermedios, etc.).
- La reactividad química.
- Los espectros de IR, UV y RMN de moléculas individuales.
- Las propiedades físicas de las fases condensadas y materiales.

La Química Computacional abarca un amplio rango de métodos teóricos, que siguen la siguiente clasificación:



La *mecánica molecular (MM)* aplica las leyes de la física clásica al núcleo sin considerar explícitamente a los electrones, es decir, se trata como una única partícula. Su modo de resolver el problema requiere a priori el uso de potenciales de interacción que contienen parámetros optimizados a partir de información experimental o teórica (Leach 2001).

La *mecánica cuántica* se basa en la ecuación de Schrödinger para describir una molécula con un tratamiento directo de la estructura electrónica. En estos métodos los núcleos y los electrones se distinguen unos de otros.

Los resultados que estos métodos proporcionan en la química no sólo son válidos por sí mismos, sino que también se usan como complemento en los métodos experimentales. Por ejemplo; cuando las moléculas no se pueden aislar porque son muy inestables, cuando los procesos tienen lugar en condiciones no reproducibles en el laboratorio, o cuando las técnicas experimentales son muy costosas y resulta útil un estudio teórico previo.

## 1.1 Astroquímica

La Astroquímica o Química Interestelar es uno de los campos en el cual resulta más apropiado el uso de los métodos teóricos, ya que las condiciones generales del medio interestelar (muy bajas presiones y temperaturas) son muy difíciles de reproducir en laboratorios.

El medio interestelar, conocido también por sus siglas inglesas ISM, no es más que el gas y el polvo existente entre las estrellas dentro de una galaxia (Herbst 1995). La materia interestelar, que es una mezcla de gas (átomos, moléculas, iones y electrones) y polvo (diminutas partículas sólidas), se manifiesta principalmente por oscurecimiento, enrojecimiento y polarización de la luz de las estrellas, así como por la formación de líneas de absorción en los espectros estelares y por varios mecanismos de emisión. Hasta los años 30, se ignoraba totalmente la existencia de moléculas interestelares, y sólo se habían detectado las líneas de resonancia de átomos como Ca, K, Na, Fe y Ti. En 1934 se advirtieron unas líneas difusas en el espectro visible debidas a la existencia de materia en estado molecular presente en el medio interestelar. Posteriormente, entre 1937 y 1941 se detectaron las primeras especies moleculares CH y CN, y se pensó que eran el resultado de la destrucción de moléculas mayores provenientes de la evaporación desde la superficie de partículas en estrellas calientes próximas. La introducción en los años cincuenta de la radioastronomía supuso un gran avance para la observación del gas interestelar. Se detectaron moléculas complejas, comunes en la Tierra como amoníaco, agua o

formaldehído. A medida que estas observaciones se fueron extendiendo a otras especies, no sólo estables sino también inestables y difíciles de aislar en las condiciones terrestres, se hizo evidente que en ciertas regiones del medio interestelar casi todos los gases disponibles se encuentran en forma molecular. En la actualidad han sido detectadas más de 180 moléculas. La mayoría corresponden a especies neutras junto a algunos cationes y aniones.

2 átomos		3 átomos		4 átomos	5 átomos	6 átomos	7 átomos	8 átomos
H <sub>2</sub>	SiO	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	OCS	CH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CHCHO
LiH ?	PN	CH <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> NH	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN
CH	NS	NH <sub>2</sub>	c-SiC <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	SiH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> COOH
CH <sup>+</sup>	AlF	H <sub>2</sub> O	SiCN	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> NC ?	c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	CH <sub>2</sub> OHCHO
NH	PO	C <sub>2</sub> H	C <sub>2</sub> P	H <sub>2</sub> CN	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CNH	CH <sub>2</sub> CHOH	HCOOCH <sub>3</sub>
OH	SO	HCN	AlNC	HCNH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> CHO	CH <sub>2</sub> CHCN	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N
HF	SO <sup>+</sup>	HNC	AlOH	H <sub>2</sub> CO	CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub> SH	C <sub>6</sub> H	CH <sub>2</sub> CCHCN
C <sub>2</sub>	NaCl	HCO	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	PH <sub>3</sub> ?	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> SH	C <sub>6</sub> H	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>
CN	SiS	HCO <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H	NH <sub>2</sub> CN	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	HC <sub>5</sub> N	H <sub>2</sub> C <sub>6</sub>
CO	AlCl	HOC <sup>+</sup>	KCN	c-C <sub>3</sub> H	HCOOH	H <sub>2</sub> C <sub>4</sub>		C <sub>7</sub> H
CO <sup>+</sup>	FeO ?	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>		HC <sub>2</sub> N	C <sub>4</sub> H	HC <sub>4</sub> N	<b>9 átomos</b>	<b>10 átomos</b>
N <sub>2</sub>	KCl	HNO		HNCO	C <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
NO	CN <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> S		HCNO	HC <sub>3</sub> N	HC <sub>2</sub> CHO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	OHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
CF <sup>+</sup>	OH <sup>+</sup>	HCP		HNCN ?	HC <sub>2</sub> NC	c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO
SiH ?	SH <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub>		HCO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	HNC <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N
O <sub>2</sub>		HCS <sup>+</sup>		H <sub>2</sub> CS	CNCHO	C <sub>5</sub> N	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	<b>11 átomos</b>
SH		C <sub>2</sub> O		C <sub>3</sub> N	C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> N <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCHO
HCl		C <sub>3</sub>		C <sub>3</sub> N <sup>-</sup>	SiC <sub>4</sub>		C <sub>8</sub> H	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H
SiC		MgNC		C <sub>3</sub> O			C <sub>8</sub> H	HC <sub>9</sub> N
SiN		MgNC		HNCS			HC <sub>7</sub> N	<b>12 átomos</b>
CP		N <sub>2</sub> O		c-SiC <sub>3</sub>				C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> ?
AlO		NaCN		C <sub>3</sub> S		<b>13 átomos</b>		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN
CS		C <sub>2</sub> S				HC <sub>11</sub> N		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

**Tabla 1.1:** Moléculas detectadas en el medio interestelar y circunestelar. Incluye distintos isómeros (e.g. HCN y HNC) aunque no distintos isotopómeros (e.g. H<sub>2</sub>O y HDO). La tabla ha sido construida a partir de la información recogida en Cologne Database for Molecular Spectroscopy (<http://www.ph1.uni-koeln.de/cdms/>) y The Astrochymist (<http://www.astrochymist.org/>)

A medida que la complejidad de las moléculas detectadas iba creciendo, comienzan a elaborarse modelos químicos que tratan de explicar no sólo cómo se produce la formación de dichas especies, sino que se intenta explicar también sus estados y las características del medio que las contienen. Es entonces cuando surge una nueva rama de la ciencia conocida como Astroquímica, que es la encargada de estudiar el medio interestelar, con las herramientas de la Química. Es importante resaltar que la investigación en Astroquímica relaciona la observación, la experimentación en el laboratorio y los resultados teóricos constantemente.

El medio interestelar representa alrededor del 10% de masa de las estrellas en nuestra galaxia (Watson, 1976) y se compone de un 99% de gas y un 1% de polvo interestelar y se encuentra formando distintos objetos en el medio interestelar.

La composición del medio interestelar nos indica la existencia de una Química Interestelar, que será diferente a la terrestre como consecuencia de las condiciones características de dicho medio. Las condiciones generales del medio interestelar son:

- ✓ **Bajas densidades:** Del orden de  $10^3$ - $10^7$  partículas por  $\text{cm}^3$  (en la atmósfera terrestre es  $10^{19}$ ) que corresponde a un intervalo difícil de alcanzar en el laboratorio. Esto explica que junto a los componentes bien conocidos,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , etc, se hayan descubierto otros muy reactivos como los iones, radicales, isómeros metaestables de pequeñas moléculas orgánicas, etc. Estos sistemas son realmente abundantes en el espacio, pues aunque son muy reactivos los choques intermoleculares son extremadamente infrecuentes.
- ✓ **Bajas temperaturas:** oscilan entre 10 K y 100 K. Esto excluye las reacciones endotérmicas y con barreras netas de activación y las moléculas se encontrarán en su estado vibracional y electrónico fundamentales.

A pesar de las características anteriores, es posible que se puedan encontrar regiones muy calientes y/o muy densas como es el caso de las atmósferas estelares, que se caracterizan por altas temperaturas y un medio altamente ionizado. Esta variedad que presenta el medio interestelar hace que sea un medio no uniforme que podemos dividir, de manera general, en tres tipos de estructuras:

- ✓ **Nubes difusas o regiones HI:** las primeras moléculas interestelares CH, CN y  $\text{CH}^+$ , fueron descubiertas precisamente en las nubes difusas hace unos 70 años. Paradójicamente, el contenido molecular en este tipo de nubes es muy pobre en comparación con otros tipos de nubes moleculares, con una densidad entre  $10$ - $1000 \text{ cm}^{-3}$ . La principal causa de esto es que las nubes difusas son tenues y permeables a la

radiación ultravioleta interestelar, de modo que las moléculas son fácilmente fotodisociadas. La temperatura es relativamente alta (100-200 K) y sólo las moléculas diatómicas simples pueden sobrevivir.

- ✓ **Nubes densas:** poseen una densidad mayor ( $10^3$ - $10^6$   $\text{cm}^{-3}$ ) que las nubes difusas, y una gran concentración de polvo o partículas, que proporciona una opacidad elevada frente a la radiación ultravioleta interestelar, protegiendo así el interior de la nube frente a este tipo de radiación energética que, de otra manera, disociaría rápidamente la mayor parte de las moléculas en escala de tiempos menores de aproximadamente 100 años. Muchas moléculas han sido detectadas en esta zona, incluso algunas de gran complejidad. Se pueden distinguir dos tipos diferentes de nubes densas:
  - **Nubes oscuras:** con temperaturas menores de 10 K, y con una densidad de  $10^4$  partículas por  $\text{cm}^3$ .
  - **Nubes moleculares calientes:** poseen temperaturas más altas (sobre 50 K) y una densidad de  $10^6$  partículas por  $\text{cm}^3$ . Son más densas que las nubes oscuras y están asociadas a zonas de alta excitación.
- ✓ **Medio coronal:** El volumen interestelar no es ocupado por el conjunto de nubes moleculares y las nubes de hidrógeno. Mediante observaciones en el rango UV y el de los rayos X se ha detectado la existencia de un medio coronal muy cálido (de  $5 \cdot 10^5$  a  $10^6$  K), pero muy diluido (unas 300 partículas por  $\text{m}^3$ ). La ionización del gas se debe principalmente a choques entre partículas, y se cree que este gas se ha formado a partir de explosiones de supernovas.



Figura 1.1: Centro galáctico y la nube Sagittarius B2

La fuente de la mayoría de moléculas “complejas” encontradas en el medio interestelar son las nubes interestelares y la química que se desarrolla en estas puede ocurrir o bien en fase gaseosa o mediante reacciones en fase heterogénea en la superficie del polvo interestelar. Esto se debe a que en el medio interestelar la materia puede estar, prácticamente, en cualquiera de sus estados de agregación: plasma, gas atómico o molecular y sólido, con excepción del estado líquido, sobre el que por el momento no se tiene conocimiento de su existencia en el medio interestelar. La química en fase gaseosa es la que más se ha desarrollado, ya que para el caso de reacciones heterogéneas resulta más complicado integrar la química de superficies a los modelos astronómicos (Herbst, 2001).

Las partículas encontradas en las nubes interestelares muestran una composición sencilla que consiste en un núcleo de silicatos, algunas partículas de carbono y una delgada cobertura de hielo que contiene una pequeña cantidad de moléculas orgánicas volátiles. En las nubes moleculares, la capa de hielo es predominante y contiene una rica variedad de material orgánico que puede dar lugar a distintos procesos por fotólisis o por bombardeo de rayos cósmicos. El conocimiento que tenemos actualmente sobre la química de superficies es muy pobre si lo comparamos con el que tenemos sobre las reacciones en fase gas, probablemente por la dificultad de realizar mediciones en un laboratorio.

Las características del medio interestelar condicionan la química de las especies allí presentes:

- Las bajas temperaturas determinan la energética de las moléculas presentes en este medio de forma que tienen un contenido pobre en energía, por lo que las reacciones endotérmicas no se producen en el medio interestelar, y sólo son posibles reacciones exotérmicas. Como el medio interestelar es pobre en energía, las reacciones que precisan de energía de activación no suelen producirse.
- Dada la baja densidad tendremos en cuenta solamente los choques binarios, debido a la escasa frecuencia de choque entre especies químicas. Se excluye así la reacción con un tercer cuerpo que podría aportar la energía de activación necesaria para la reacción o, por el contrario, absorber la energía necesaria para estabilizar el producto.
- Predominan las reacciones con átomos y moléculas de hidrógeno, ya que el hidrógeno tiene una abundancia cósmica de aproximadamente un millón de veces superior a la de otras especies.
- La presencia de un campo de radiación UV, en algunas nubes, contribuye a la destrucción de algunas moléculas que allí se encuentran por mecanismos de fotodisociación y fotoionización.

- La radiación cósmica que atraviesa el espacio interestelar a gran velocidad origina la ionización del H y H<sub>2</sub> desencadenando de esta manera una cascada de reacciones que dan origen a la mayoría de especies interestelares conocidas.

## 1.2 Astrobiología

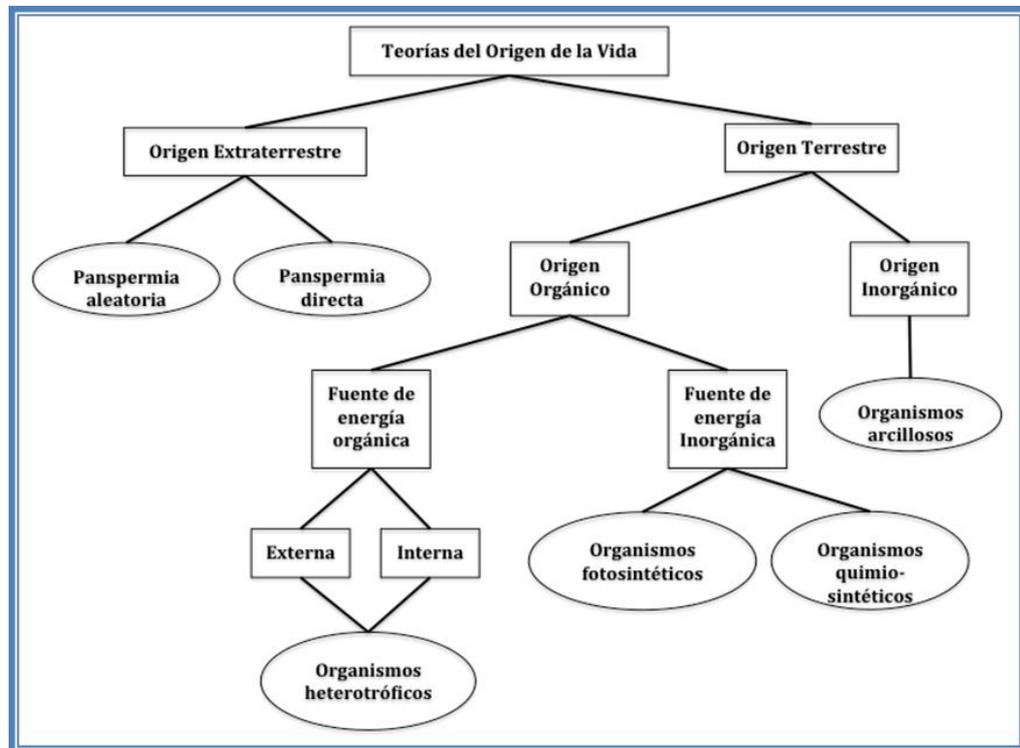
La Astrobiología es una ciencia reciente que surge de la necesidad de investigar el origen, presencia e influencia de la vida en el Universo, para lo que incluye la perspectiva de diversas disciplinas y especialistas, con un objetivo común, entender qué es la vida, más allá de lo que ya conocemos. Se podría decir que la Astrobiología es, por tanto, una ciencia interdisciplinar. Relaciona ciencias como la Astronomía, la Biología, la Química, la Geología e, incluso, la Filosofía entre otras.

Son muchas las teorías que se han desarrollado sobre el origen de la vida en la Tierra o en cualquier planeta habitable. Las teorías sobre el origen de la vida se diferencian, fundamentalmente, en función de dónde se originó la vida (Figura 1.2):

**Extraterrestre o panspermia:** esta hipótesis fue propuesta por Richter en 1865 y desarrollada por Arrhenius en 1903. Sugiere que la esencia de la vida se encuentra diseminada por el Universo y que la vida comenzó en la Tierra gracias a la llegada de dichas semillas a nuestro planeta. Actualmente, el papel de estas moléculas sobre el desarrollo de la vida en la Tierra y, en general, en el Universo está lejos de ser probada. Sin embargo, la comprensión de lo que es el nivel de complejidad molecular al que se puede llegar en el espacio es sin duda una necesidad fundamental y una pregunta importante abierta a la astrofísica moderna y a la astroquímica.

**Terrestre:** esta teoría defiende que la vida se originó en la Tierra o en planetas habitables alrededor de otras estrellas. La primera teoría fue desarrollada por el bioquímico ruso Alexander Oparín en 1924. Estaba basada en el conocimiento de las propiedades físico-químicas que reinaban en la Tierra hace 3000 a 4000 millones de años. Oparín postuló en su teoría que la energía aportada por la radiación ultravioleta procedente del Sol y por las descargas eléctricas de las tormentas que se producían permitieron que las pequeñas moléculas de los gases atmosféricos (oxígeno, metano y amoníaco) dieran lugar a moléculas más complejas, aminoácidos y ácidos nucleicos. Estas moléculas se quedarían atrapadas en charcas de aguas poco profundas formadas en el litoral del océano primitivo y al concentrarse ahí continuaron evolucionando y diversificándose. Esta teoría ha sido la más

apoyada, pero los recientes descubrimientos de planetas habitables y la posibilidad de vida en el sistema solar, hace que en la actualidad la teoría de la panspermia adquiera más fuerza.



**Figura 1.2:** Teorías del origen de la vida

Es importante resaltar el hecho de que la Astrobiología no tiene nada en común con la Biología. Es fácil de entender el porqué, ya que al mirar la Tabla 1.1 nos damos cuenta de la química tan diferente que existe en cada medio (Sephton 2003). De hecho, la Astrobiología a nivel molecular debería de ser vista como química prebiótica, inmersa en un baño de hidrógeno.

	<b>Abundancia Cósmica</b>		<b>Abundancia Terrestre</b>		<b>Cuerpo Humano</b>
<b>H</b>	92	<b>O</b>	48.9	<b>H</b>	60.5
<b>He</b>	7	<b>Fe</b>	18.9	<b>O</b>	25.7
<b>O</b>	$5 \cdot 10^{-2}$	<b>Si</b>	14	<b>C</b>	10.7
<b>Ne</b>	$2 \cdot 10^{-2}$	<b>Mg</b>	12.5	<b>N</b>	2.4
<b>N</b>	$1.5 \cdot 10^{-2}$	<b>S</b>	11.4	<b>Ca</b>	0.23
<b>C</b>	$8 \cdot 10^{-3}$	<b>Ni</b>	1.4	<b>P</b>	0.13
<b>Si</b>	$2.3 \cdot 10^{-4}$	<b>Al</b>	1.3	<b>S</b>	0.13
<b>Mg</b>	$2.1 \cdot 10^{-4}$	<b>Na</b>	0.6	<b>Na</b>	0.07
<b>Fe</b>	$1.4 \cdot 10^{-4}$	<b>Ca</b>	0.5	<b>K</b>	0.04
<b>S</b>	$9 \cdot 10^{-5}$	<b>P</b>	0.1	<b>Cl</b>	0.03

**Tabla 1.2:** Elementos más abundantes (%) implicados en la Biología y Astrobiología

En los últimos años está creciendo el interés por la complejidad de la química y la existencia de moléculas de interés biológico en el medio interestelar. En particular, la formación de biomoléculas en el espacio, constituye una puerta abierta a cuál podría ser el origen de la vida.

Desde el punto de vista químico los aminoácidos constituyen la estructura fundamental de las proteínas, las cuales están formadas por cadenas de aminoácidos que están unidos entre sí mediante enlaces peptídicos, entre el grupo amino y el grupo carboxílico. En la Tierra, la vida está basada principalmente en proteínas, que son polímeros (también llamados polipéptidos) que resultan de la eliminación de una molécula de agua entre dos aminoácidos adyacentes.

Es importante resaltar que más de 70 aminoácidos, incluidos 8 de los 20 presentes en los organismos vivos (Cooper et al. 1992), fueron aislados en el meteorito Murchison. Este hecho apoyaría las teorías de la panspermia sobre un origen universal de la vida. Además, el hecho de que algunos aminoácidos están presentes en mezclas no racémicas (Cronin & Pizzarello 1997; Engel & Macko 1997; Pizzarello & Cronin 2000) es de particular importancia no sólo para conocer el origen de la quiralidad, sino también para conocer cuál es el origen de la vida. Sin embargo, después de más de dos décadas de investigaciones en el espacio y a pesar de ser uno de los principales objetivos de los radioastrónomos, aún no se ha detectado en el medio interestelar el más sencillo de los aminoácidos, la glicina (Ceccarelli

et al. 2000; Hollis et al. 1980, 2003a,b; Kuan et al. 2003; Snyder et al. 2005). Aunque si se han detectado las dos moléculas más simples que contienen un enlace tipo peptídico, la formamida (Rubin et al. 1971) y la acetamida (Hollis et al. 2006).

Por otro lado, el azúcar más simple, el glicolaldehído, ha sido detectado en diferentes regiones del medio interestelar. Este azúcar es clave en la formación de ribosa, que es clave para formar para formar ácido ribonucleico, ARN, directamente relacionado con el origen de la vida. Nuestro trabajo de investigación se centra en este contexto.

### 1.3 Formación de glicolaldehído en el medio interestelar.

El glicolaldehído es el  $\alpha$ -hidroxiácido más simple unidad estructural de azúcares más complejos, y es conocido entre los azúcares simples como diosa, un monosacárido de dos carbonos con formula estructural  $\text{CH}_2\text{OHCHO}$ .

El glicolaldehído fue detectado por primera vez en la nube molecular Sagittarius B2(N) (Hollis et al. 2000; Halfen et al. 2006), posteriormente se detectó en la región densa de formación de estrellas G31.41+0.31 (Beltrán et al. 2009) y más recientemente se ha detectado por el radiotelescopio ALMA en el gas que rodea a la estrella binaria joven IRAS 16293-2422 (Jorgensen et al. 2012), que posee una masa similar al sol.

Una de las cuestiones más relevantes en el estudio de la química del primitivo sistema solar es cómo, cuándo, y dónde las moléculas orgánicas prebióticas se han formado. Una de las moléculas clave en este contexto es el glicolaldehído. Se trata del azúcar más simple y el primer intermedio en la reacción de la formosa cuyo material de partida es el formaldehído,  $\text{CH}_2\text{CO}$ , el cual por una adición 1+1 da lugar a la formación de glicolaldehído,  $\text{CH}_2\text{OHCHO}$  y sucesivas adiciones catalizadas de  $\text{H}_2\text{CO}$  dan lugar a la ribosa (Ricardo et al. 2004). Este azúcar se ha demostrado que es clave en la formación del ácido ribonucleico, ARN, en las condiciones primitivas de la tierra (Larralde et al. 1995). El ARN es crucial para la existencia de vida y para su formación es necesaria la existencia previa de ribosa. La presencia del glicolaldehído en el espacio indica que procesos que originan moléculas biológicas relevantes tienen lugar. Sin embargo, el mecanismo responsable de su formación en este medio no está aun claramente establecido (Breslow 1959).

El conocimiento del proceso de formación del glicolaldehído en el medio interestelar es crucial ya que es la primera etapa para la formación de ribosa. Para su formación en el espacio se han propuesto distintos procesos que implican reacciones en la superficie de los

granos interestelares o reacciones ion-molécula en fase gas. A continuación vamos a resumir los mecanismos más importantes que se han propuesto para la formación del glicolaldehído.

Sorrell (2001) desarrolla un modelo teórico de procesos que tienen lugar en los hielos que recubren los granos interestelares sometido a la radiación UV, lo cual produce una alta concentración de radicales libres como OH y CH<sub>3</sub>. Estos radicales reaccionan entre sí en la superficie de los granos para originar diferentes moléculas orgánicas. Una vez formadas las moléculas orgánicas complejas mediante un proceso de desorción térmica pasan a fase gas. El mecanismo propuesto consta de las siguientes etapas:

- a.  $\text{g-H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{g-OH} + \text{g-H}$
- b.  $\text{g-CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{g-CH}_3 + \text{g-H}$
- c.  $\text{g-CH}_3 + \text{g-OH} \rightarrow \text{g-CH}_3\text{OH}$
- d.  $\text{g-CO} + \text{g-H} \rightarrow \text{g-HCO}$
- e.  $\text{g-CH}_3\text{OH} + \text{g-HCO} \rightarrow \text{g-CH}_2\text{OHCHO} + \text{g-H}$

Sin embargo, cálculos teóricos de la etapa *e* han mostrado que es un proceso endotérmico y por tanto la constante de velocidad para la formación del glicolaldehído será muy pequeña.

En un estudio experimental Bennett y Kaiser (2007) simulan la interacción de las partículas de los rayos cósmicos en el manto que cubre los el polvo interestelar irradiando mezclas metanol/monóxido de carbono con electrones a 11K. El experimento muestra que la formación del glicolaldehído junto otras pequeñas moléculas y radicales. La formación de glicolaldehído ocurriría a partir de las siguientes etapas:

- a.  $\text{g-CH}_3\text{OH} + \text{CRP} \rightarrow \text{g-CH}_2\text{OH} + \text{g-H}$
- b.  $\text{g-CO} + \text{g-H} \rightarrow \text{g-HCO}$
- c.  $\text{g-CH}_2\text{OH} + \text{g-HCO} \rightarrow \text{g-CH}_2\text{OHCHO}$

Se comprobó que la formación de glicolaldehído a bajas temperaturas es ineficiente por este mecanismo.

En 2009 Beltrán et al. proponen el siguiente mecanismo de formación de glicolaldehído en la superficie de los granos:

- a.  $\text{g-C}_3\text{O} + \text{g-H} + \text{g-H} \rightarrow \text{g-H}_2\text{CO}$
- b.  $\text{g-CO} + \text{g-H} \rightarrow \text{g-HCO}$
- c.  $\text{g-H}_2\text{CO} + \text{g-HCO} + \text{g-H} \rightarrow \text{g-CH}_2\text{OHCHO}$

La reacción c es una reacción trimolecular y por tanto tiene una probabilidad muy pequeña de ocurrir y además está impedida por las bajas temperaturas. Sin embargo los productos podrían obtenerse en dos etapas: primero, la reacción de H con HCO para dar H<sub>2</sub>CO, este proceso se ha estudiado en fase gas (Goumans et al. 2007) y se ha visto que transcurre sin barrera de activación, a continuación se combinarían dos moléculas de H<sub>2</sub>CO para dar el glicolaldehído, esta reacción no se ha estudiado, pero dada la estabilidad de los reactivos se espera que sea bastante lenta. Una segunda posibilidad es la reacción del H con H<sub>2</sub>CO que de acuerdo con trabajos anteriores (Woon 2002; Saebo et al. 1983) da H<sub>3</sub>CO. Posteriormente H<sub>3</sub>CO puede reaccionar con HCO para dar glicolaldehído, esta reacción se prevé que posea una pequeña barrera de activación ya que se trata de una reacción entre dos radicales.

Charnley y Rogers (2005) proponen un modelo teórico donde las moléculas complejas se forman en la superficie de los granos por sucesivas agregaciones de átomos, ya que consideran que a bajas temperaturas sólo los átomos pueden moverse. El esquema para la formación de glicolaldehído es el siguiente:

- a.  $\text{g-CO} + \text{g-H} \rightarrow \text{g-HCO}$
- b.  $\text{g-HCO} + \text{g-C} \rightarrow \text{g-HC}_2\text{O}$
- c.  $\text{g-HC}_2\text{O} + \text{g-H} \rightarrow \text{g-CH}_2\text{CO}$
- d.  $\text{g-CH}_2\text{CO} + \text{g-H} \rightarrow \text{g-CH}_2\text{CHO}$
- e.  $\text{g-CH}_2\text{CHO} + \text{g-O} \rightarrow \text{g-OCH}_2\text{CHO}$
- f.  $\text{g-OCH}_2\text{CHO} + \text{g-H} \rightarrow \text{g-CH}_2\text{OHCHO}$

Aunque las distintas etapas de este mecanismo son químicamente viables, considerando las condiciones físicas y las probabilidades de reacción, el mecanismo resulta ineficiente para la formación de glicolaldehído.

Halfen y et al. en 2006 proponen el siguiente mecanismo de formación considerando reacciones ion-molécula en fase gas:

- a.  $\text{H}_3^+ + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2$
- b.  $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{O}^+$
- c.  $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCHOH}^+$
- d.  $\text{CH}_2\text{OHCHOH}^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCHO} + \text{H}^+$

Este mecanismo considera la catálisis ácida del formaldehído basándose en la reacción de la formosa (Breslow 1959). En este caso el formaldehído reacciona con su forma protonada para dar un intermedio que evolucionará hacia el glicolaldehído protonado. Jalbout y el al. (2007) han realizado un estudio experimental a 300K, junto a cálculos teóricos de este proceso, sin embargo no está claro que el isómero resultante  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  es el glicolaldehído.

En un reciente estudio, Woods et al. (2012), usando un modelo astroquímico estudian la eficiencia de los procesos propuestos anteriormente en la formación de glicolaldehído a 10K. Concluyen que es necesaria información sobre otros procesos para establecer el mecanismo de formación.

En este trabajo vamos a estudiar teóricamente la formación del glicolaldehído considerando las siguientes reacciones:

1.  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{COH}^+ \rightarrow$
2.  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow$
3.  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}^+ \rightarrow$

Se han seleccionado estas reacciones porque el formaldehído es una de las especies más abundantes detectadas en el medio interestelar (Synder et al. 1969), y en las condiciones del medio interestelar puede ionizarse y protonarse con facilidad. De hecho el formaldehído protonado ha sido detectado en el medio interestelar (Ohishi et al. 1996).

La primera reacción, propuesta por Halfen y et al. (2006) y estudiada por Jalbout y et al. (2007), se va a analizar usando diferentes niveles de teoría, por un lado métodos *ab initio* y métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad. En concreto, a nivel *ab initio* las optimizaciones geométricas y el cálculo de frecuencias lo realizamos a nivel MP2 y la energía la recalculamos sobre esa geometría a nivel CCSD(T). A nivel DFT vamos a utilizar el comúnmente utilizado funcional B3LYP junto a los funcionales MPW1K y M06-2X que se ha comprobado dan muy buenos resultados a la hora de describir geometrías de los estados

de transición y barreras energéticas (Lynch & Truhlar 2001; Zhao & Truhlar 2008). En todos los casos se utiliza el conjunto de funciones de base aug-cc-pVTZ. Los resultados que obtengamos nos sirven para comparar con los previos que existen y para ver la viabilidad de los diferentes niveles. Esto nos permite determinar el nivel de cálculo que emplearemos en el estudio de las reacciones 2 y 3 que será el funcional B3LYP. De estas dos últimas reacciones no hay ningún estudio previo.

La reacción 2, que tiene lugar entre dos moléculas de formaldehído la vamos a estudiar en fase gas y en superficie de los hielos. Para esto último modelizaremos el hielo interestelar con un modelo continuo de disolvente (PCM). Esta reacción se ha propuesto por Woods et al. (2012).

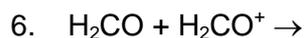
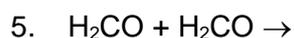
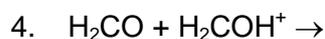
Para cada una de las reacciones se van a determinar los posibles productos y los puntos estacionarios, mínimos y estados de transición, en su correspondiente superficie de energía potencial. Esto nos permite estimar la viabilidad de estas reacciones en el contexto de la química interestelar, han de ser exotérmicas y transcurrir sin barrera neta de activación). Además, vamos a caracterizar la naturaleza de los enlaces en los distintos puntos estacionarios de la superficie de energía potencial mediante el análisis topológico de la densidad electrónica utilizando la teoría de Bader QTAIM.

## **2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO**



## 2.1 Objetivos

Como se ha visto en el apartado anterior, no existe un mecanismo aceptado para la formación del glicolaldehído en el medio interestelar. Por ello en este trabajo vamos estudiar desde un punto de vista teórico las siguientes reacciones:



con el objetivo de determinar si pueden contribuir a la formación de precursores de glicolaldehído en el medio interestelar. Para conseguir ese objetivo general abordaremos los siguientes objetivos concretos:

- a. Determinar si la formación de glicolaldehído protonado a partir de la reacción 1 en fase gas es un proceso exotérmico y transcurre sin barrera neta de activación.
- b. Estudiar la superficie de energía potencial de la reacción 2 en fase gas para ver la viabilidad de esta reacción para formar glicolaldehído.
- c. Repetir el estudio de la reacción 2 pero ahora considerando que la reacción se produce en la superficie de los hielos que cubren los granos interestelares.
- d. Analizar la viabilidad de la reacción 3 en fase gas para formar glicolaldehído ionizado.
- e. Para todas las reacciones ver cómo evoluciona la densidad electrónica a lo largo del camino de reacción.

## 2.2 Plan de trabajo

Para lograr los objetivos anteriores hemos seguido las siguientes etapas:

- 1.- Búsqueda bibliográfica, para ver el estado actual del tema y fijar los objetivos concretos del Trabajo Fin de Grado.
- 2.- Estudio de la superficie de energía potencial correspondiente a la reacción  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{COH}^+$  usando los niveles de cálculo:
  - a. B3LYP/aug-cc-pVTZ
  - b. MPW1K/aug-cc-pVTZ
  - c. M06-2X/aug-cc-pVTZ
  - d. CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ
- 3.- Comparar los resultados obtenidos a los diferentes niveles de cálculo y establecer el nivel de cálculo para el estudio de las reacciones siguientes.
- 4.- Estudio de la superficie de energía potencial correspondiente a la reacción  $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$  en fase gas.
- 5.- Estudio de la superficie de energía potencial correspondiente a la reacción  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$  en la superficie de los granos interestelares.
- 6.- Estudio de la superficie de energía potencial correspondiente a la reacción  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}^+$  en fase gas.
- 7.- Análisis de la variación de la densidad electrónica en el transcurso de las tres reacciones consideradas usando la teoría de la estructura molecular de Bader (QTAIM).
- 8.- Elaboración de la memoria

## **3. METODOLOGÍA**



Es muy importante el conocimiento de las distintas metodologías, ya que no existe un mejor método, todo depende del sistema a analizar, y de la exactitud que se requiera, por lo cual cada método tiene sus ventajas y desventajas como se puede observar en la Tabla 3.1. Algunos de los factores más importantes a la hora de elegir un método de cálculo son:

- La naturaleza de la molécula
- La información necesaria y parámetros conocidos de la molécula.
- El tamaño de la molécula.

Método	Fundamento	Rango de aplicación	Ventajas	Desventajas	Ejemplos
<b>Mecánica Molecular (MM)</b>	Potenciales de interacción	1-10 <sup>5</sup> átomos	Gran rapidez. Muy eficientes en fases condensadas	Aplicabilidad delimitada por el potencial MM seleccionado	AMBER, REBO, ReaxFF
<b>Ab Initio</b>	Ecuación de Schrödinger y Función de Onda	1-10 <sup>2</sup> átomos	Exactitud y precisión controlable	Lentos. Los métodos más avanzados son muy complicados de usar	HF, MP2, CCSD, CCSD(T)
<b>Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)</b>	Teoremas de Kohn-Sham y Densidad Electrónica	1-10 <sup>3</sup> átomos	En general, más rápidos que <i>ab initio</i> pero su aplicabilidad es más limitada	Exceso de métodos DFT disponibles. No hay pautas para mejorar sistemáticamente los resultados	B3LYP, BLYP, PW91, PBE
<b>Semi-empíricos (SE)</b>	Ecuación de Schrödinger y Función de Onda o Teorema de Kohn-Sham y Densidad Electrónica	1-10 <sup>4</sup> átomos	Gran rapidez. Fáciles de usar. Bastante fiables en moléculas orgánicas	Errores no sistemáticos. Escasa fiabilidad en moléculas con metales y especies inestables	PM3, PM6, SCC-DFTB

**TABLA 3.1:** Características de los principales métodos de la Química Computacional

Un sistema aislado y sin perturbar por ningún campo o radiación, se encuentra en un estado estacionario que puede abordarse a través de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Los métodos de la mecánica cuántica, en general, se basan en resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y sin tener en cuenta los efectos relativistas, que son importantes en sistemas que contienen átomos pesados.

A continuación se exponen los diferentes métodos usados en el presente Trabajo Fin de Grado.

### 3.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

En las moléculas encontramos varios electrones y núcleos. Si se supone que las masas de los núcleos y los electrones son puntuales, que no existen acoplamiento spin-orbita el Hamiltoniano total, independiente del tiempo, puede expresarse como suma del Hamiltoniano cinético de los núcleos y del Hamiltoniano electrónico que contiene los términos cinéticos de los electrones y los términos potenciales correspondientes a interacciones entre electrones y núcleos, entre los electrones entre sí y entre los núcleos entre sí:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad [3.1]$$

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad [3.2]$$

donde los subíndices  $\alpha$  y  $\beta$  se refieren a los núcleos, los subíndices  $i$  y  $j$  a los electrones, y los subíndices  $e$  y  $n$  se refieren a electrones y núcleos, respectivamente.

El término cruzado de la ecuación [3.1]

$$\sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \quad [3.3]$$

Impide escribir la función de onda total como:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi^N(\vec{R}) \Psi^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad [3.4]$$

ya que no se pueden separar las coordenadas electrónicas,  $r$ , de las nucleares,  $R$ . De esta forma la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para moléculas con varios electrones y núcleos no tiene una solución exacta. Para poder resolver la ecuación es necesario introducir una aproximación: la aproximación de Born-Oppenheimer que asume esta separación entre coordenadas electrónicas y nucleares (Bertrán et al. 2000).

Esta aproximación se basa en la gran diferencia de masa entre los electrones y los núcleos. Los núcleos son mucho más pesados, y, en consecuencia, se mueven mucho más lentamente que los electrones. En la aproximación de Born-Oppenheimer se asume que ambos movimientos están desacoplados. En una primera etapa, se considera que los electrones se mueven alrededor de los núcleos para una determinada posición de estos, es decir, como si estuvieran fijos. En una segunda etapa se considera el movimiento de los núcleos. Esto supone que los electrones se reajustan de una forma prácticamente instantánea a cualquier cambio de la configuración nuclear. Esta es una aproximación habitualmente aceptable, debido a las distintas escalas temporales entre el movimiento electrónico y nuclear.

La función de onda total depende de la posición de los núcleos y de los electrones:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad [3.5]$$

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en separar las variables en la función de onda global

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi^N(\vec{R})\Psi^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad [3.6]$$

La función de onda electrónica se obtiene a partir del Hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}_e \Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) = U_i(\vec{R})\Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad [3.7]$$

La función de onda electrónica depende de las coordenadas nucleares como parámetros, aunque no depende de sus movimientos. Al valor propio del Hamiltoniano electrónico para una determinada configuración nuclear se le ha llamado  $U_i(\vec{R})$  y no  $U_i^e(\vec{R})$ , ya que este término se reserva para la energía electrónica, sin incluir la energía de repulsión núcleo-núcleo.  $U_i(\vec{R})$  incluye este término, que es un valor constante para una determinada configuración nuclear. Los valores de  $U(\vec{R})$  definen la superficie de energía potencial. Los núcleos se mueven sobre la superficie de energía potencial,  $U(\vec{R})$ , que se obtiene resolviendo la ecuación electrónica para diferentes configuraciones nucleares. Así, tenemos:

$$(\hat{T}_N + \hat{H}_e)\Psi_i^n(\vec{R})\Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) = E_i\Psi_i^n(\vec{R})\Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad [3.8]$$

si suponemos que  $\hat{T}_N$  no actúa sobre  $\Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R})$  y que  $\hat{H}_e$  no actúa sobre  $\Psi_i^n(\vec{R})$ , al multiplicar a la izquierda por la función  $\Psi_i^{e*}(\vec{r}; \vec{R})$  e integrar en el espacio electrónico, se obtiene la ecuación de Schrödinger nuclear:

$$[\hat{T}_N + U_i(\vec{R})]\Psi_i^n(\vec{R}) = E_i\Psi_i^n(\vec{R}) \quad [3.9]$$

donde,  $U_i(\vec{R})$ , es el valor propio del hamiltoniano electrónico para cada configuración nuclear, juega el papel de energía potencial en la ecuación de Schrödinger que suministra el movimiento nuclear. Si se tienen  $N$  núcleos hay  $3N - \text{coordenadas}$  que definen la geometría.

Aunque la aproximación parece adecuada, no es válida en todas las ocasiones, hay veces que los términos que se desprecian juegan un papel importante, por ejemplo; cuando las superficies de energía potencial (SEP) de dos estados electrónicos de igual simetría se cruzan y cuando el estado electrónico está degenerado. En estas situaciones la diferencia energética entre dos superficies de energía potencial de estados diferentes es pequeña, la función de onda electrónica varía rápidamente al variar las coordenadas nucleares y, entonces, la aproximación no resulta válida en esta región (Teller & Peterson 1998).

## 3.2 Métodos de resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica

Como acabamos de ver, la aproximación de Born-Openheimer simplifica el problema de la resolución de la ecuación de Schrödinger, pero no la resuelve de forma exacta, únicamente lo hace para el caso de átomos hidrogenoides. Por ello, es necesario recurrir a nuevas aproximaciones

### 3.2.1 Métodos *ab initio*

El término *ab initio* viene del latín y significa desde los principios, lo cual implica que los cálculos están basados únicamente en las leyes fundamentales de la mecánica cuántica y que no emplean otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas como la velocidad de la luz, las masas y las cargas de los electrones y núcleos, la constante de Planck, etc. Estos métodos únicamente hacen aproximaciones de tipo matemático y son capaces de proporcionar predicciones cuantitativas muy precisas. A

continuación se expondrán los diferentes métodos utilizados en la presente Trabajo Fin de Grado.

### 3.2.1.1 Método Hartree-Fock

En 1930 Hartree y Fock (Hartree 1928; Fock 1930) propusieron el método del campo autoconsistente (SCF), punto de partida de los métodos *ab initio* actuales, que no llegaría a ser operativo hasta la introducción del método de las combinaciones lineales de orbitales atómicos, LCAO. Este método transforma el problema inicial N-electrónico en N problemas monoeléctricos, en el cual la repulsión interelectrónica se trata de forma promediada (Bertrán et al. 2000; Ostlund & Szabo 1982). Asume un modelo de partículas independientes para aproximar la función de onda de varios electrones y aplica el principio variacional de la energía. La función de onda de un sistema de N electrones se toma como el producto de funciones de un electrón, llamadas orbitales espaciales. La introducción del espín electrónico puede hacerse incorporando una función de espín por cada orbital espacial para formar lo que se denomina un espín-orbital. Si la función de onda se expresa como un determinante (determinante de Slater) se incorpora de forma natural el principio de antisimetría en la función de onda. La función de onda más simple (antisimétrica) que se usa para describir el estado fundamental de un sistema de N electrones es un determinante de Slater de la forma:

$$\Psi_e = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n\rangle \quad [3.10]$$

siendo  $\chi_i$  cada uno de los espín-orbitales. Aplicando el principio variacional para minimizar la energía

$$\delta E = 0 \quad [3.11]$$

y teniendo en cuenta la condición de ortonormalidad de los espín-orbitales

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab} \quad [3.12]$$

se obtienen las N-ecuaciones para los mejores espín-orbitales denominadas ecuaciones de Hartree-Fock

$$h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad [3.13]$$

donde  $h(1)$  representa la energía cinética del electrón 1 y la energía potencial de atracción por parte de todos los núcleos de la molécula y se expresa:

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad [3.14]$$

y los subíndices a y b de los espín-orbitales señalan que los espín-orbitales están ocupados. El término

$$\left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) \right] \quad [3.15]$$

es el término de Coulomb y representa el potencial promedio que siente el electrón en  $\chi_a$  proveniente de un electrón en  $\chi_b$ . Al sumar  $b \neq a$  obtenemos el potencial promedio que actúa sobre el electrón debido a los N-1 electrones restantes. Asociado a esta interpretación se define el operador de Coulomb como:

$$J_b(1) = \int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) \quad [3.16]$$

El termino de intercambio

$$\left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \quad [3.17]$$

proviene de la naturaleza antisimétrica del determinante de Slater. El operador que se puede definir en este caso, es el operador de intercambio ( $K_b(1)$ ). Se trata de un operador no local y se define por el efecto que tiene cuando actúa sobre el espín-orbital  $\chi_a(1)$

$$(K_b(1))\chi_a(2) = \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad [3.18]$$

Haciendo uso de los operadores de intercambio y de Coulomb, la ecuación de Hartree-Fock se puede escribir como una ecuación de valores propios de la forma:

$$\left\{ h(1) + \sum_{b \neq a} [J_a(1) - K_b(1)] \right\} \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad [3.19]$$

y definiendo el operador de Fock,  $\hat{F}(1)$

$$\hat{F}(1) = h(1) + \sum_b (J_b(1) - K_b(1)) \quad [3.20]$$

podemos escribir la ecuación de Fock como:

$$\hat{F}|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad [3.21]$$

Resolviendo la ecuación de Hartree-Fock se obtiene un conjunto de espín-orbitales ortonormales  $\{\chi_a\}$  cuyas energías orbitales son  $\{\varepsilon_a\}$ . Los N espín-orbitales con energía más baja se denominan orbitales ocupados y el resto orbitales virtuales o vacíos. El determinante de Slater formado por los orbitales ocupados nos da la función de onda del estado fundamental y es la mejor aproximación variacional al estado fundamental del sistema dentro de la aproximación monodeterminantal.

En las soluciones de la ecuación [3.21] debe de tenerse en cuenta que los espín-orbitales  $\{\chi_a\}$  están incluidos en la definición del operador de Fock [3.20] a través del operador de Coulomb [3.16] y de intercambio [3.18]. Como consecuencia, las ecuaciones de Hartree-Fock deben resolverse de manera iterativa partiendo de unos espín-orbitales iniciales. Una vez que el proceso iterativo ha convergido, se dice que se ha alcanzado la autoconsistencia o autocoherencia y que se han obtenido unos espín-orbitales que son consistentes con el potencial creado por ellos mismos. Por este motivo, el método de Hartree-Fock recibe también el nombre de método de campo autoconsistente o SCF (*Self Consistent Field*).

La resolución de la ecuación de Hartree-Fock entraña una gran dificultad práctica por tratarse de un sistema acoplado de ecuaciones integro-diferenciales, solubles por técnicas numéricas, pero cuya resolución en sistemas moleculares es excesivamente compleja. Para que el método sea aplicable a moléculas Roothaan (1951) introdujo una nueva aproximación, expresar los orbitales moleculares como combinación lineal de un conjunto conocido de funciones de base. De esta manera, el orbital molecular  $\Psi_i$  se puede expresar como combinación lineal de un conjunto de K funciones de base  $\{\phi_\mu\}$

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_\mu \quad [3.22]$$

Si el conjunto de funciones de base fuera completo daría lugar a las soluciones exactas de las ecuaciones de Hartree-Fock (límite de Hartree-Fock). En la práctica es necesario truncar esta expresión en un valor finito dando lugar a las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan.

Cuando el sistema que estudiamos es de capa cerrada ( $N\alpha = N\beta$ ) utilizamos espín-orbitales restringidos, los electrones apareados se describen mediante el mismo orbital espacial, dando lugar a lo que se conoce como el método de Hartree-Fock restringido o RHF (Restricted Hartree-Fock) (Roothaan 1951). En los sistemas de capa abierta ( $N\alpha > N\beta$ ) son posibles dos tratamientos distintos, si empleamos espín-orbitales no restringidos, cada electrón se describe por un orbital espacial distinto, lo denominamos método de Hartree-Fock no restringido o UHF (Unrestricted Hartree-Fock) (Pople & Nesbet 1954), y si utilizamos espín-orbitales restringidos tenemos el formalismo Hartree-Fock restringido de capa abierta o ROHF (Restricted Open-Shell Hartree-Fock) (Binkley et al. 1980).

### 3.2.1.2 Métodos correlacionados

El método de Hartree-Fock presenta limitaciones importantes en el estudio de los sistemas químicos, ya que con este método el movimiento de los electrones no está correlacionado. Esto es, obviamente una aproximación, ya que el movimiento de los electrones depende de la posición instantánea de los otros electrones, es decir, su movimiento en verdad está correlacionado. Con un determinante de Slater el movimiento de los electrones de espín paralelo está correlacionado (“correlación de Fermi”), pero el movimiento de los electrones de espín contrario no lo está (“correlación de Coulomb”), dando lugar a un error de correlación. Este error hace que la energía que se obtiene con el modelo de HF sea mayor que la real. Se mide el error de correlación mediante la energía de correlación (Bertrán et al. 2000).

Se define la energía de correlación como la contribución del movimiento correlacionado de los electrones a la energía total. Aunque la definición más usada para átomos y moléculas es la propuesta por Löwdin: *“La energía de correlación para un cierto estado respecto a un Hamiltoniano determinado, es la diferencia entre el valor propio exacto del Hamiltoniano y el valor obtenido con la aproximación Hartree-Fock para el estado que consideramos”* (Löwdin 1959).

Existen diversos métodos que introducen la correlación electrónica. Los métodos convencionales parten de la función de Hartree-Fock y, por ello, se les llama métodos post-Hartree-Fock. En general se expresa la función de onda como una combinación lineal de determinantes de Slater y pueden distinguirse dos tipos. El primero de ellos lo constituyen aquellos métodos que utilizan espín-orbitales Hartree-Fock y el constituyente primero de la combinación lineal es la función de onda HF, en esta clase se encuentran los métodos de interacción de configuraciones CI (Configuration interaction), métodos Perturbacionales o MPn (Møller-Plesset) y de las teorías de Pares Agregados Acoplados o CC (Coupled Cluster). El otro tipo lo forman los métodos en que los espín-orbitales (combinaciones lineales de funciones de base) se optimizan variacionalmente al mismo tiempo que los coeficientes de una expansión reducida de determinantes de Slater. Aquí se engloban los métodos Multiconfiguracionales o MCSCF (Multiconfiguration SCF).

Se hablará a continuación de los métodos MPn y CC ya que son los que se han utilizado en este trabajo de investigación.

### 3.2.1.2.1 Método de Perturbaciones de Møller-Plesset (MPn)

Este método se basa en la teoría de perturbaciones. En esta aproximación dividimos el Hamiltoniano del sistema en dos partes, una de orden cero ( $H^0$ ) cuyas funciones y valores propios son conocidos, y la otra es un término  $H'$ , que se llama operador de perturbación.

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad [3.23]$$

La teoría de perturbaciones usada se basa en la formulación de Rayleigh y Schrödinger que obtiene la energía de correlación como una expansión de perturbación tomando el Hamiltoniano Hartree-Fock como Hamiltoniano de orden cero. Esto fue aplicado por primera vez a un sistema de N electrones por Møller y Plesset en 1934, dando lugar a la denominada teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MPn) (Ostlund & Szabo 1982).

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N v_{HF}(i) \quad [3.24]$$

Por tanto,  $\hat{H}'$  corresponde a la diferencia entre la verdadera repulsión interelectrónica y el potencial interelectrónico de Hartree-Fock,  $v_{HF}(i)$ , que es un potencial promedio.

Con el objeto de desarrollar un procedimiento que permita mejorar sistemáticamente las funciones y valores propios de  $\hat{H}_0$ , para que se aproximen a las funciones y valores propios de  $\hat{H}$ , se introduce en [3.23.] el parámetro  $\lambda$ , que define el grado de perturbación ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ).

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad [3.25]$$

Suponiendo que las soluciones de [3.24] son muy similares a las de [3.25], entonces las funciones y valores propios  $\Psi_i$  y  $E_i$  de  $\hat{H}$  se pueden poner como expansión en serie de la perturbación

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad [3.26]$$

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad [3.27]$$

donde  $E_i^{(n)}$  es la energía de orden n para el estado i-ésimo. Sustituyendo [3.25], [3.26] y [3.27] en  $\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$  e identificando los distintos órdenes de perturbación, tenemos un conjunto de ecuaciones no iterativas cuyas soluciones son las correcciones a la energía y a las funciones de onda de referencia.

En el desarrollo MP, la energía total corregida de primer orden coincide con la energía HF, de modo que la primera estimación de la energía de correlación electrónica la obtenemos a partir de la perturbación de segundo orden (MP2) (Møller & Plesset, 1934).

$$E_i^{(2)} = \sum_{n \neq i} \frac{\left[ \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \right]}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad [3.28]$$

donde  $\Psi_n^{(0)}$  es una configuración electrónica n-excitada con energía de orden cero  $E_n^{(0)}$ .

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_0^{(2)} \quad [3.29]$$

La limitación más importante de los métodos perturbacionales es que, para poder obtener resultados fiables, la función de orden cero (Hartree-Fock) debe ser una buena aproximación de la función real, es decir, la perturbación debe ser pequeña.

Los cálculos MP2 suelen doblar el tiempo de cálculo de los HF normales y por regla general sobrestiman ligeramente la energía de correlación.

En el presente Trabajo Fin de Grado se emplea el método MP2 para optimizar las geometrías y el cálculo de frecuencias armónicas de vibración de las moléculas implicadas en la reacción del formaldehído protonado con el neutro.

### 3.2.1.2.2 Método Coupled-Cluster

En el método Coupled-Cluster (CC) la función de onda de un sistema se expresa de la forma (Barlett 1989):

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}}\Psi_0 \quad [3.30]$$

donde  $\Psi_0$  es la función de onda de Hartree-Fock y  $\hat{T}$  es el operador Coupled-Cluster definido por

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad [3.31]$$

donde N es el número de electrones del sistema y  $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3, \dots$ , son los operadores que generan excitaciones simples, dobles, triples (dependiendo del subíndice del operador). Si  $\hat{T}$  incluyera todos los operadores hasta  $\hat{T}_N$ , se generarían todos los posibles determinantes excitados. Sin embargo, cálculos con la función de onda exacta son demasiado costosos y únicamente pueden realizarse para sistemas muy pequeños.

Habitualmente, los cálculos Coupled-Cluster se realizan incluyendo únicamente en el operador  $\hat{T}$  los operadores  $\hat{T}_1$  y  $\hat{T}_2$ , es decir, únicamente se consideran los operadores de las estimaciones simples y dobles, se obtiene la función aproximada CCSD (Coupled-Cluster Singles and Doubles).

Si se utiliza el desarrollo de Taylor de la exponencial  $e^{\hat{T}}$ , la función CCSD se expresa de la siguiente forma:

$$\Psi_{CCSD} = \left( 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \frac{\hat{T}_2^2}{2} + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \dots \right) \Psi_0 \quad [3.32]$$

Si queremos incorporar las excitaciones triples tendríamos el método CCSDT. Este método es muy preciso, pero presenta un elevado coste computacional lo que hace que en la actualidad no se usa mucho. Una de las alternativas al método CCSDT, consiste en la estimación perturbacional de las excitaciones triples una vez alcanzada la convergencia de las ecuaciones CCSD, lo que da lugar al método CCSD(T), uno de los métodos más precisos para incluir la correlación electrónica (Raghavachari et al. 1989).

En este trabajo se han realizado cálculos CCSD(T) para el cálculo de energías en las estructuras optimizadas a nivel MP2 en la reacción del formaldehído protonado con el neutro.

### 3.2.2 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Estos métodos permiten calcular la energía de un sistema incluyendo la corrección electrónica, pero mediante un procedimiento alternativo. La base de la teoría del funcional de la densidad son los teoremas de Hohenberg y Kohn (Hohenberg & Kohn 1964), el primero afirma que la energía del estado electrónico fundamental de un sistema puede determinarse si se conoce su densidad electrónica  $\rho$ . Dicho de este modo, existe una correspondencia biunívoca entre la densidad electrónica del sistema y su energía. Mientras que la complejidad de la función de onda aumenta con el número de electrones la densidad electrónica tiene el mismo número de variables, independiente del tamaño del sistema. El único problema es que, aunque ha sido demostrado que a cada densidad diferente le corresponde una energía fundamental distinta, el funcional que relaciona estas dos cantidades no es conocido. El segundo teorema de Hohenberg y Kohn nos permite utilizar el principio variacional, dado que para un determinado funcional la densidad electrónica real es aquella que minimiza la energía. El funcional de la energía se puede escribir:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad [3.33]$$

donde  $T(\rho)$  representa la energía cinética,  $E_{en}(\rho)$  la energía de interacción electrón-núcleo, y  $E_{ee}(\rho)$  la interacción electrón-electrón, que se divide en dos términos la interacción de Coulomb clásica y la debida a correlación e intercambio. Uno de los principales problemas de la teoría DFT es que, aunque es posible demostrar que el funcional de correlación e intercambio es único, su forma explícita no se conoce. La diferencia entre los distintos métodos DFT radica, en la elección del funcional de correlación e intercambio.

El fundamento para el uso de los métodos DFT en Química Computacional fue la introducción de orbitales de Kohn y Sham (Kohn & Sham 1965), que permite dividir el funcional de la energía en dos partes, una que puede ser calculada de forma exacta y un pequeño término de corrección. Kohn y Sham demostraron que es posible construir un sistema de referencia de  $N$  electrones independientes entre sí, sometidos a la acción de un mismo potencial monoeléctrico,  $V_0$ , tal que la densidad electrónica del sistema sea igual a la del sistema real. La energía cinética del sistema real se aproxima por la del sistema de referencia y el funcional de correlación-intercambio,  $V_{xc}$ , se modifica para incluir la diferencia

de energía entre el sistema real y el de N electrones no interaccionantes. De esta forma la expresión general DFT para la energía queda:

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad [3.34]$$

el subíndice s, de  $T_s$ , indica que es la energía cinética calculada a partir de N electrones sin interaccionar. Al igualar  $E_{DFT}$  a la energía exacta, se puede definir  $E_{xc}$ , como la parte que resta después de eliminar la energía cinética de no interacción y los términos de energía potencial  $E_{ne}$  y  $J$

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad [3.35]$$

el primer paréntesis en la ecuación anterior podría considerarse como la energía cinética de correlación, mientras que el segundo contiene las energías de correlación potencial y de intercambio.  $E_{xc}$  se suele expresar como suma de dos términos, un término de intercambio puro,  $E_x$ , y otro de correlación,  $E_c$ , aunque no es claro que esta aproximación sea válida.

Se han desarrollado distintos tipos de funcionales, los cuales pueden agruparse en tres grandes tipos, según las aproximaciones que se realizan para estimar  $E_{xc}$ :

- a. *Aproximación de la densidad local de espín (LSDA)*: se asume que el funcional sólo depende de la densidad, tratada como la de un gas uniforme de electrones.
- b. *Aproximación de gradiente generalizado (GGA)*: Para un sistema molecular el modelo de gas uniforme de electrones es una referencia muy simplificada para su uso en dicho sistema. Una primera mejora, a la aproximación anterior, se obtiene haciendo que las energías de correlación e intercambio dependan no sólo de la densidad, sino también del módulo del gradiente de la densidad.
- c. *Aproximación meta-gradiente generalizado (MGGA)*: Además de la densidad y de su gradiente los funcionales meta-GGAs incorporan la densidad de la energía cinética y/o la laplaciana de la densidad
- d. *Funcionales híbridos*: Otro tipo de funcionales, denominados híbridos, se obtienen incorporando parte de la energía de intercambio HF. Esta aproximación se justifica por la llamada "conexión adiabática" como mezcla de HF y DFT. Definen  $E_{xc}$  como:

$$E_{xc} = C_{HF} E_x^{HF} + C_{DFT} E_{xc}^{DFT} \quad [3.36]$$

donde el primero es un término de intercambio HF y el segundo un funcional puro DFT.

En este trabajo se han utilizado tres funcionales híbridos, B3LYP, MPW1K y M06-2X.

El funcional híbrido más popular es el B3LYP. En él, se define el potencial de correlación-intercambio como (Becke 1993):

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0 (E_x^{exact.} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{LYP} \quad [3.37]$$

donde  $E_{xc}^{LSDA}$  es la LSDA que engloba la energía de correlación-intercambio,  $E_x^{exact.}$  es la energía de intercambio HF,  $\Delta E_x^{B88}$  es la corrección del gradiente para la LSDA y  $\Delta E_c^{LYP}$  es el funcional de correlación Lee, Yang y Parr que incluye los términos locales y no locales.

### 3.3 Funciones de base

Antes de iniciar el proceso de resolución de las ecuaciones de Roothaan es necesario elegir cuáles son las funciones de base que se van a usar. Según las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan cada orbital molecular se puede poner como combinación lineal de un conjunto de funciones de base. A raíz de lo cual podemos expresar los orbitales moleculares como combinación lineal de los orbitales atómicos, aproximación LCAO (Linear Combination Atomic Orbitals). Esta cuestión tiene dos aspectos: qué tipo de funciones y cuántas funciones. Ambos aspectos y sobre todo el segundo introducen una dependencia no conceptual en la calidad de los resultados y suelen realizarse teniendo en cuenta consideraciones computacionales. Las funciones de base que vamos a considerar son de dos tipos:

- **Funciones de Slater (STO):** la descripción de los orbitales atómicos por funciones hidrogenoides presenta problemas debido a la enorme dificultad que representa la resolución de integrales bielectrónicas. Slater propone uso los denominados "orbitales tipo Slater" o STO (Slater Type Orbitals) (Slater, 1930):

$$\chi_{\alpha,n,l,m} = N(n, \alpha) r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad [3.38]$$

donde  $n$  y  $\alpha$  son parámetros variacionales, en cálculos ab initio al parámetro  $n$  se le da el valor fijo del número cuántico principal y  $\alpha$  se obtiene por minimización de la energía SCF del átomo, para el cálculo de moléculas se suelen utilizar los exponentes  $\alpha$  optimizados en átomos;  $\zeta$  se trata de una constante relativa a la carga nuclear efectiva;  $l, m$  son los números cuánticos; orbital y magnético  $Y_{l,m}$  son los armónicos esféricos, y  $N(n, \alpha)$  es una constante de normalización. El cálculo de integrales moleculares de tres o cuatro centros exige un elevadísimo tiempo de cálculo cuando se utilizan funciones de base STO. Estas bases han sido ampliamente utilizadas en moléculas diatómicas pero no para moléculas mayores. Este problema hace que se hallan desarrollado otro tipo de funciones de base.

- **Funciones gaussianas (GTO):** Las funciones de base tipo Gaussiana o GTO (*Gaussian Type Orbitals*) (Boys, 1930), están definidas por:

$$\chi_{\alpha,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N(n, \alpha) r^{n+1} e^{-\alpha r^2} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad [3.39]$$

Las bases GTO tienen la propiedad de que el producto de dos de estas funciones GTO, centradas en dos puntos diferentes del espacio, se reduce a una combinación lineal de GTO centradas en un punto del espacio perteneciente al segmento que los unía. Por lo tanto, el cálculo de las integrales moleculares que involucran a tres o más centros puede reducirse al cálculo de integrales moleculares de tan sólo dos centros. Esta propiedad ha hecho que sean las funciones más utilizadas en los cálculos moleculares.

Las funciones GTO no describen bien el comportamiento de las funciones HF, ni en las regiones próximas al núcleo ni en las regiones más alejadas del mismo, debido a su forma funcional. Esto hace que el número de funciones de base GTO para obtener resultados similares a los obtenidos con STO tiene que ser más del doble. Así pues, una sola función Gaussiana da una representación muy pobre de un orbital atómico. Para intentar resolver este problema, se usan las denominadas funciones Gaussianas contraídas o CGTO, que se expresan como combinación lineal de funciones Gaussianas con distintos exponentes, denominadas funciones Gaussianas primitivas o PGTO, siendo el número de funciones contraídas menor que el de primitivas. Los coeficientes de esta combinación lineal o contracción se determinan para cálculos atómicos y sus valores se mantienen fijos en los cálculos moleculares. Las funciones contraídas están formadas por funciones de base primitivas del mismo tipo de simetría y centradas en el mismo núcleo. Las bases las podemos dividir en:

- ✓ **Bases mínimas:** en este tipo de bases se desarrolla cada orbital STO correspondiente a una base mínima en una combinación lineal de funciones Gaussianas.
- ✓ **Bases extendidas:** Para mejorar la representación de los sistemas moleculares se comienza aumentando la flexibilidad. Cuando los átomos se unen para formar moléculas los orbitales atómicos más profundos (core) sufren muchos menos cambios que los orbitales atómicos más externos (valencia). De ahí que los orbitales de valencia desempeñen el papel principal en la reactividad química. Las bases de valencia desdobladas (Split Valence) aumentan la flexibilidad de los orbitales de valencia. El desdoblamiento de la capa de valencia permite que cada orbital atómico se deforme de modo distinto al generar diferentes orbitales moleculares. De una forma general, representamos este tipo de bases  $N1-N2'N2''G$  o  $N1-N2'N2''N2'''G$  teniendo en cuenta si la capa de valencia está doble o triplemente desdoblada. Donde N1 delante del guión indica cuantos PGTOs son usados para representar los orbitales del core y N2', N2'' y N2''' después del guión indica cómo están divididos los orbitales de valencia y cuantos PGTOs son usados para cada representación.

También se pueden añadir **funciones de polarización** que permiten describir los desplazamientos del centro de densidad de carga. Esto se consigue introduciendo funciones de mayor número cuántico, es decir, funciones d o f en átomos pesados y funciones p en átomos de hidrógeno. Para describir bien los estados excitados se usan bases extendidas que incluyan **funciones difusas**. La introducción de estas funciones es importante también para la descripción de aniones, de complejos débilmente unidos por puentes de hidrógeno o interacciones catión-molécula, etc. Las funciones difusas son Gaussianas con bajos exponentes de tipo s y p que se añaden al conjunto de funciones de base.

Las funciones de base que hemos utilizado en este trabajo son las **bases consistentes en correlación** (correlation consistent, cc). Estas funciones de base se han generado partiendo de un conjunto de funciones de base HF, a las que se añaden nuevas funciones (incluidas funciones de polarización) optimizando sus coeficientes y exponentes a nivel CISD. El nombre de correlación consistente se refiere al hecho de que las funciones de base se toman de manera que funciones que contribuyan de manera similar en la energía de correlación sean incluidas al mismo nivel, independiente del tipo de funciones. Un rasgo de las funciones de base cc es que el error de energía de las bases sp puede ser comparable al error de correlación debido a que el espacio de polarización es incompleto. Se dispone de varios tamaños de funciones de base cc en términos del número final de funciones contraídas. Estas funciones de base cc se denominan: cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z y cc-pV6Z (correlation consistent polarized Valence Doble/ Triple/ Cuadruple/

Quintuple/ Sextuple Zeta). Si las bases incluyen funciones difusas se añade el prefijo aug- a las anteriores. Las usadas en este trabajo son funciones aug-cc-pVTZ (Woon & Dunning 1995; Kendall et al.1992).

### 3.4 Superficies de Energía Potencial

Como hemos visto el concepto de SEP se deriva directamente de la aproximación de Born-Oppenheimer. Al resolver la ecuación electrónica se halla la energía para una determinada configuración nuclear. El valor de esta energía (energía potencial) para todas las configuraciones nucleares posibles es lo que se conoce como SEP. La SEP puede ser aplicada a la solución de problemas químicos en campos tales como la Espectroscopía, la Cinética Química y la Termodinámica Química. En particular, su conocimiento juega un papel importante en el estudio teórico de reacciones químicas ya que nos permite comprender aspectos estructurales, mecanísticos y energéticos relacionados con la evolución de los sistemas reactivos a otros en el proceso de reacción.

El principal problema para obtener la SEP radica en la elevada dimensionalidad de la misma, lo cual implica que para calcular la superficie completa se precisa un número enorme de cálculos electrónicos, ya que no existe ninguna forma de hallar una expresión analítica de la SEP. Así para estudiar una SEP se pueden emplear dos aproximaciones. La primera de ellas consiste en forzar a algunas variables a permanecer constantes a lo largo de la reacción y optimizar el resto (método de coordenada de reacción), pero esto en general puede resultar computacionalmente muy caro. La segunda aproximación considera todos los grados de libertad del sistema pero únicamente estudia los puntos de la SEP que corresponden a estructuras químicamente significativas, es decir, los puntos críticos o estacionarios de la SEP (método de búsqueda directa). Esta segunda aproximación es la que hemos seguido en este trabajo.

Los puntos críticos o estacionarios de la SEP se definen como aquellos puntos tales que las derivadas primeras de la energía respecto a las coordenadas  $R$  son todas nulas, es decir, tienen el gradiente nulo. Los puntos estacionarios se dividen en:

- **Mínimos**, son puntos estacionarios tales que al diagonalizar la matriz de derivadas segundas de la energía se obtienen los valores propios positivos. Estos mínimos se corresponden con estructuras de equilibrio, reactivos, productos e intermedios de reacción.

- **Puntos de silla**, de orden  $n$  son puntos estacionarios, al igual que los mínimos, pero al diagonalizar la matriz de derivadas segundas se obtienen  $n$  valores propios negativos. Los puntos de silla más importantes en el análisis de una reacción química son los de primer orden ( $n=1$ ), que se identifican con los estados de transición del proceso.

La localización de puntos críticos o estacionarios debe hacerse mediante procedimientos numéricos. Existen multitud de algoritmos genéricos para encontrar los puntos críticos.

La diagonalización de la matriz de derivadas segundas permite, además de caracterizar los puntos estacionarios, un análisis teórico del espectro de vibración de una molécula. Para ello el Hessiano (matriz de derivadas segundas de la energía) debe obtenerse usando coordenadas cartesianas ponderadas que se definen por

$$X_i = x_i \sqrt{m_i} \quad [3.40]$$

donde  $x_i$  se refiere a una coordenada cartesiana ( $x, y, z$ ) del átomo  $i$  y  $m_i$  a su masa. Las columnas de la matriz unitaria que diagonaliza el Hessiano en coordenadas cartesianas ponderadas indican las componentes de los vectores propios que se denominan modos normales de vibración, mientras que los correspondientes valores propios,  $k_i$ , son las constantes de fuerza de cada modo normal. Suponiendo que las vibraciones de la molécula se comportan como osciladores armónicos, las frecuencias de los modos normales de vibración vienen dadas por:

$$\nu_i = (1/2\pi) \sqrt{k_i} \quad [3.41]$$

Como se ha señalado anteriormente para un mínimo los valores propios del Hessiano son todos positivos, por lo tanto poseerá todas las frecuencias positivas, mientras que un ET posee una frecuencia negativa o imaginaria debido a que presenta un valor propio del Hessiano negativo y el resto positivo.

### 3.4.1 Caminos de reacción

Cualquier trayectoria sobre la superficie de energía potencial que conecte los dos mínimos de energía potencial que corresponde a los reactivos y los productos de la reacción. Evidentemente, no existe un único camino de reacción, aunque el más obvio es el que se obtiene por interpolación directa entre reactivos y productos.

Hay diferentes métodos de obtención de camino de reacción, el usado en este trabajo es el de Coordenada de Reacción Intrínseca (IRC). Por IRC se entiende el camino que, partiendo del estado de transición, se dirige a reactivos y productos siguiendo la dirección del gradiente en cada punto.

Se han descrito muchos algoritmos para seguir el camino de reacción en el método IRC, uno de los más usados es el propuesto por González y Schlegel (1989; 1990), el cual obtiene puntos en el camino descendente del estado de transición a los reactivos y productos. Los puntos en el camino de reacción son encontrados por optimizaciones involucrando todos los grados de libertad internos de la molécula. Los puntos son optimizados tal que el camino de reacción entre dos puntos adyacentes es dado por un arco de un ciclo, y para que el gradiente en cada punto sea tangente al camino.

### 3.5 Análisis de la densidad electrónica: teoría de la estructura molecular de Bader

La teoría de la estructura molecular de Bader es un formalismo que permite definir de manera matemática el concepto de átomo en una molécula, el enlace químico, la estructura y la estabilidad molecular. Además permite describir los distintos tipos de enlaces e interacciones entre átomos, relacionándolos con los conceptos que habitualmente se maneja en química. La teoría de Bader se basa en el análisis de la densidad electrónica,  $\rho(r)$  (Bader 1990).

Las propiedades topológicas de  $\rho(r)$  vienen caracterizadas por el número y clase de los puntos críticos, es decir de aquellos puntos en los cuales se anula su gradiente ( $\nabla\rho(r)=0$ ). Los puntos críticos se clasifican por el par de números  $(\omega,\sigma)$ , donde  $\omega$  es el rango (número de valores propios del Hessiano o curvaturas de  $\rho(r)$  no nulas en el punto crítico), y  $\sigma$  es la signatura (diferencia entre el número de curvaturas positivas y negativas). Los puntos críticos que van a ser importantes para la descripción estructural de un sistema molecular son:

- a. **(3,-3)**: Corresponden a máximos locales de  $\rho(r)$  y se asocian a las posiciones de los núcleos.
- b. **(3,-1)**: Máximos en dos direcciones y mínimos en la tercera. Corresponden a puntos críticos de enlace.

- c. **(3,+1)**: Máximos en una dirección y mínimos en las otras dos. Corresponden a puntos críticos de anillo en estructuras cíclicas.
- d. **(3,+3)**: Mínimo local de  $\rho(r)$ . Corresponden a puntos críticos de caja.

De todos ellos son particularmente importantes los puntos (3,-1), ya que caracterizan matemáticamente la existencia de enlace químico entre dos átomos. Además el valor de  $\rho(r)$  en el punto crítico de enlace permite una correlación con el orden de enlace. También son muy importantes los puntos críticos de anillo (3,+1), ya que permiten caracterizar matemáticamente la existencia de una estructura cíclica.

Una magnitud fundamental en la teoría de Bader es la laplaciana de  $\rho(r)$ , ya que entre otras cosas permite clasificar las interacciones entre los átomos. La laplaciana de la densidad de carga determina dónde se encuentra concentrada la carga electrónica ( $\nabla^2 \rho(r) < 0$ ) y dónde disminuye la densidad de carga ( $\nabla^2 \rho(r) > 0$ ). El análisis de la laplaciana de  $\rho(r)$  permite identificar distintos tipos de interacciones entre átomos:

- a. Cuando  $\rho(r)$  toma un valor alto y  $\nabla^2 \rho(r) < 0$  la carga electrónica se concentra en la región internuclear, y se dice que se trata de una interacción compartida (covalente).
- b. Cuando  $\rho(r)$  es pequeña y  $\nabla^2 \rho(r) > 0$  se habla de interacción de capa cerrada, característica de enlaces iónicos, enlaces de hidrógeno o moléculas de van der Waals.
- c. Se dan diversas interacciones intermedias, cuando no se pueden clasificar categóricamente en una de las anteriores.

Otra magnitud importante para determinar el tipo de enlace es la densidad de energía total,  $H(r)$ , es la suma de las densidades de energía cinética,  $G(r)$ , y potencial,  $K(r)$ , en el punto crítico. La densidad de energía total es útil para caracterizar el grado de covalencia de un enlace. Si  $H(r)$  es negativa, el sistema se estabiliza por la acumulación de densidad de carga electrónica en la región internuclear, característica típica de interacciones covalentes. Si  $H(r)$  es positivo la acumulación de densidad de carga en la región entre los núcleos conduce a una desestabilización del sistema que es el comportamiento observado en interacciones iónicas y sistemas de van der Waals. Junto a esto se puede analizar de forma cuantitativa el carácter covalente de una interacción teniendo en cuenta la relación  $|K(r)|/G(r)$ . Este cociente toma valores mayores que 2 para interacciones covalentes, menores que 1 para interacciones no covalentes y entre 1 y 2 para enlaces covalentes parciales.

### 3.6 Reacciones en fase condensada: efectos del disolvente

Estrictamente hablando, la metodología teórica descrita anteriormente permite modelizar procesos químicos que tienen lugar únicamente en el vacío. En cualquier otra situación (fase gas, disolución), es evidente que debemos tener en cuenta los efectos que el entorno pueda ejercer sobre las propiedades estructurales y reactivas de las diferentes especies que intervienen en la reacción (reactivos, intermedios, estados de transición, productos). En gases a presiones bajas o moderadas las interacciones intermoleculares no son particularmente importantes y los efectos del medio pueden despreciarse. En el caso particular de la Química Interestelar, el hecho de que la densidad del medio sea tan baja permite claramente a la hora de estudiar procesos en fase gas despreciar los efectos del entorno y, por tanto, aplicar de forma directa los métodos descritos anteriormente.

Sin embargo, el estudio de reacciones químicas en fase condensada sí exige un tratamiento específico de la interacción con el medio (la interacción soluto-disolvente). El concepto clave aquí es la energía de solvatación ( $\Delta G^0_s$ ) definida como el cambio en la energía libre de Gibbs asociada al proceso en el que una molécula pasa de estar en vacío a fase condensada (IUPAC 2006):



De esta manera, el cálculo de energías libres de Gibbs en disolución se puede llevar a cabo añadiendo las energías libres de solvatación a las energías libres en vacío:

$$\Delta G^0_{\text{disol}}(A) = \Delta G^0_{\text{vac}}(A) + \Delta G^0_s(A)$$

Las energías libres de solvatación se han calculado en este trabajo usando un modelo de solvatación implícito (*implicit solvation model* o *continuum solvation model*): el modelo C-PCM (Conductor-like Polarizable Continuum Model) (Cossi et al 2003). Los modelos de solvatación implícitos se basan en la idea de sustituir el conjunto de todas las moléculas de disolvente por un medio continuo de propiedades similares a las del propio disolvente. En el caso concreto del modelo C-PCM la energía de solvatación se calcula como la suma de tres términos:

$$\Delta G^0_s = \Delta G_{\text{es}} + \Delta G_{\text{dr}} + \Delta G_{\text{cav}}$$

que representan las interacciones electrostáticas, las interacciones de dispersión-repulsión y la energía de cavitación, respectivamente. En este trabajo, en particular, se ha utilizado una versión del modelo C-PCM que construye la cavidad usando el modelo topológico de átomos unificados (United Atom Topological Model) con radios optimizados a nivel PBE1PBE/6-31G(d).

Cuando se quiere estudiar la reactividad en la superficie de los hielos que cubren los granos interestelares, existen dos maneras de modelarlo. La Química Cuántica permite simular los átomos aislados y calcular sus interacciones permitiendo determinar posibles estructuras moleculares y sólidos. Basándonos en esta aproximación, podemos utilizar átomos y moléculas de forma explícita para representar no solamente las moléculas reactivas, sino el hielo que las rodea. En ese caso todas las moléculas se calculan con el mismo nivel de cálculo ya sean disolvente o soluto. Esta aproximación es muy costosa, ya que implica calcular explícitamente todas las moléculas y sus interacciones. Si se quiere modelizar un disolvente forma menos costosa, se puede utilizar el modelo PCM, con el fin de considerar las propiedades del medio sin introducir los átomos explícitamente.

Como trabajamos sobre hielos de agua que recubren los granos interestelares, las condiciones son muy diferentes sobre todo la temperatura muy baja. La constante dieléctrica del agua (nuestro disolvente) se ajustó para simular, en la medida de lo posible, las propiedades del hielo dadas las condiciones de temperatura reinantes en el medio interestelar. Utilizamos una constante dieléctrica extrapolada de 600 (Johari 1976).

## **4. RESULTADOS**



## 4.1 Reacción $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$

En este apartado vamos a analizar los resultados que hemos obtenido en la reacción entre el formaldehído y su forma protonada propuesta por Halfen et al. (2006). El mecanismo que sugieren para la formación del glicolaldehído consta de las siguientes etapas:

- a.  $\text{CH}_2\text{OH}^+ + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO-H-OCH}_2^+$
- b.  $\text{H}_2\text{CO-H-OCH}_2^+ \rightarrow {}^+\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$
- c.  ${}^+\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCHOH}^+$

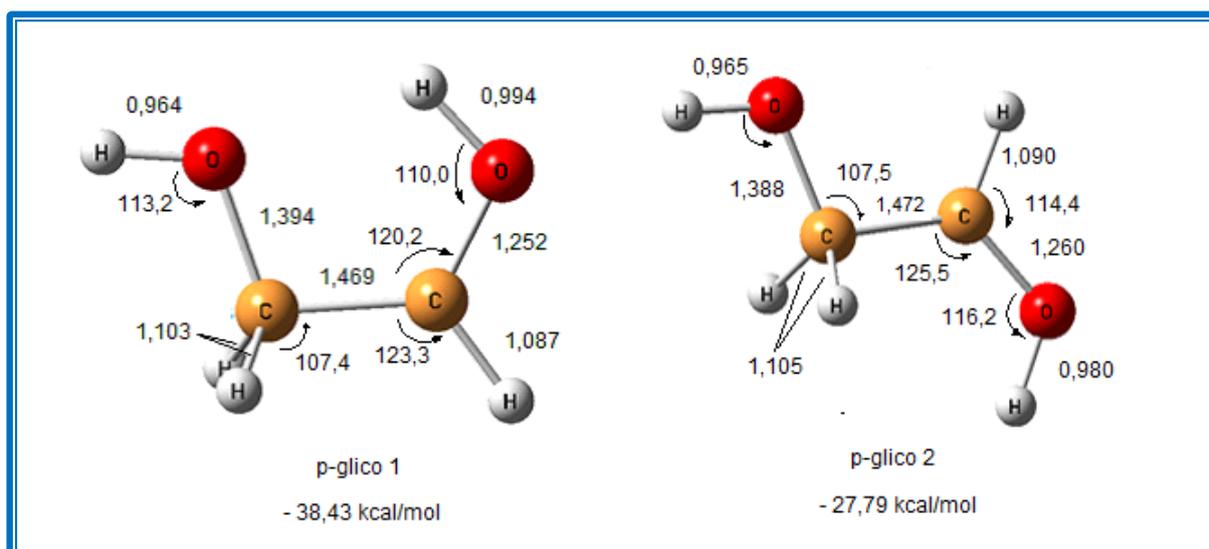
En la primera etapa a se forma un complejo ion-molécula que evoluciona en la etapa b hacia la formación del compuesto  ${}^+\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$  que por isomerización daría lugar glicolaldehído protonado, el cual posteriormente formaría el glicolaldehído neutro por una reacción de recombinación disociativa. Como se ha indicado en la Introducción Jalbout et al. (2007) han realizado un estudio experimental a 300K, junto a cálculos teóricos de este proceso. En su caso proponen que la formación del glicolaldehído protonado tiene lugar a partir del intermedio formado en la reacción a sin pasar por el intermedio  ${}^+\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ . En este caso el proceso presenta una barrera de activación neta elevada. Sin embargo no está claro que el isómero experimental que obtienen  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  sea el glicolaldehído. Con los resultados que obtengamos pretendemos clarificar cuál de los dos mecanismos anteriores sigue la formación de glicolaldehído protonado.

El estudio de esta reacción se ha realizado empleando los funcionales B3LYP, MPW1K Y M06-2X. Posteriormente realizaremos cálculos a nivel *ab initio* dónde las geometrías y las frecuencias se han calculado a nivel MP2 y posteriormente la energía se ha refinado con un cálculo puntual en la geometría MP2 a nivel CCSD(T). Los cálculos realizados con el método CCSD(T) nos permitirán seleccionar el funcional con el que calcularemos las superficies de energía potencial de las otras reacciones incluidas en este estudio. Como conjunto de funciones de base se ha utilizado para todos los niveles la base de contracción generalizada aug-cc-pVTZ (Dunning 1989; Kendall et al. 1992) que es de tipo triple-zeta e incluye funciones de polarización y difusas.

Dada la multiplicidad de los reactivos,  $\text{H}_2\text{CO}$  ( ${}^1\text{A}_1$ ) y  $\text{H}_2\text{COH}^+$  ( ${}^1\text{A}'$ ), la reacción transcurrirá en la superficie de energía potencial singlete.

**RESULTADOS B3LYP/aug-cc-Pvtz**

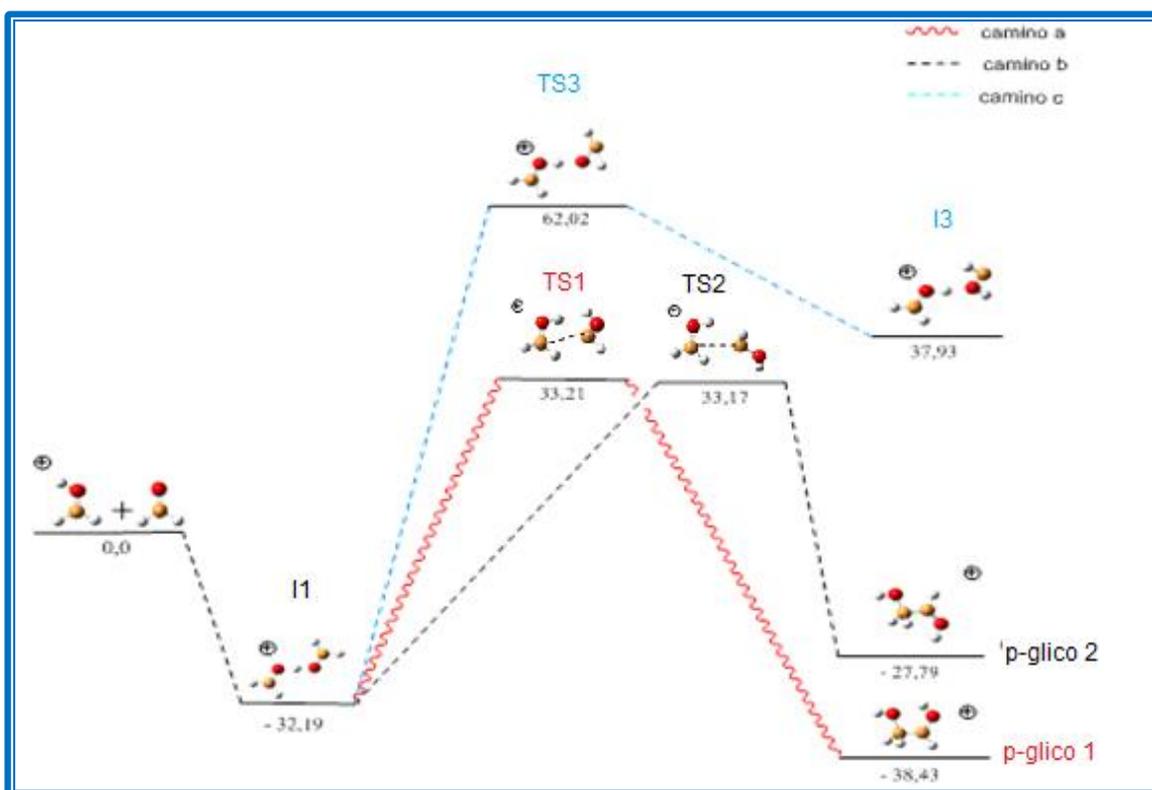
En esta reacción como reactivos tenemos el formaldehído y el formaldehído protonado, y como producto resultante hemos considerado la formación del glicolaldehído protonado. Al realizar el estudio de la reacción hemos obtenido dos conformaciones diferentes cuya geometría y energía relativa calculada respecto de los reactivos que se muestran en la Figura 4.1.



**Figura 4.1:** Conformaciones del glicolaldehído protonado. Geometría y energía relativa

Como puede verse la más estable, glicolaldehído protonado 1 (p-glico 1), es en la que se puede formar enlaces de hidrógeno, la diferencia de energía entre ambos conformeros es de 11,64 kcal/mol. Estos datos concuerdan con los obtenidos en un estudio teórico previo realizado por Bouchoux et al. (2001). La energía relativa de dichos productos respecto a los reactivos es -38,43 y -27,79 kcal/mol, tratándose por tanto, de una reacción exotérmica, que desde un punto de vista termodinámico, podría producirse bajo las condiciones del medio interestelar.

El siguiente paso es realizar un análisis de la superficie de energía potencial determinando los puntos críticos para comprobar si existen caminos de reacción sin barrera de activación que nos conduzcan a la formación del glicolaldehído protonado. Los diferentes intermedios y estados de transición caracterizados, así como los reactivos y productos, se pueden ver en la Figura 4.2.



**Figura 4.2:** Perfil de energía, en kcal/mol, para la reacción entre  $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$  a nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ. La energía de vibración en el punto cero (ZPVE) está incluida.

La reacción comienza con la formación del intermedio I1 ( $^1\text{A}$ ) que es particularmente favorable puesto que el protón está siendo compartido por las dos moléculas de formaldehído. Este intermedio es 32.19 kcal/mol más estable que los reactivos. Esto implica que cualquier proceso exotérmico será factible en el medio interestelar siempre y cuando las barreras de transición localizadas a lo largo del camino de reacción sean menores de 32 kcal/mol (con respecto del intermedio I1). Hemos de reseñar que hemos intentado localizar este intermedio en una conformación *cis* de las dos moléculas de formaldehído, pero todos nuestros intentos dieron como único resultado el intermedio I1 en conformación *trans*.

El intermedio I1 puede ahora evolucionar a través de los caminos denominados *a*, *b* y *c*. Como se puede observar en la Figura 4.2, el *camino c* no nos lleva al producto deseado (glicolaldehído), sino que en este camino a través del estado de transición TS3 ( $^1\text{A}$ ) se obtiene el isómero I3 ( $^1\text{A}$ ), que corresponde con un complejo ion-molécula que se formaría por interacción del formaldehído protonado con el isómero del formaldehído HCOH. En este proceso, partiendo del intermedio I1 si se produce la migración de uno de los hidrógenos unidos al carbono al oxígeno contiguo pasando por el estado de transición TS3 se obtiene I3, y no se produce la formación del enlace C-C que se necesita para formar glicolaldehído protonado. La energía relativa respecto a los reactivos del TS3 y I3 son 62,02 y 37,93 kcal/mol, respectivamente. Por lo tanto el proceso representado en el *camino c* es

claramente endotérmico y posee una barrera de activación muy alta. Esto imposibilita la formación del isómero I3 a través de este proceso en el medio interestelar.

Si consideremos el *camino a* el intermedio I1 evoluciona para dar lugar al glicolaldehído protonado 1. En este proceso se produce la migración de uno de los H de un carbono al oxígeno unido al otro carbono y la formación del enlace C-C. Este proceso implica al estado de transición TS1 (<sup>1</sup>A), que como puede verse en la Figura 4.2 está situado 33.21 kcal/mol por encima de los reactivos. Por tanto, aunque como hemos comentado la reacción es claramente exotérmica presenta una barrera neta de activación. El *camino b* es similar al *camino a*, en este caso se forma el conformero 2 del glicolaldehído protonado y se pasa a través del estado de transición TS2 (<sup>1</sup>A) situado 33,17 kcal mol por encima de los reactivos. Lo que cambia entre ambos caminos es la orientación relativa en el estado de transición, los oxígenos pasa de estar en una orientación cuasi-cis en TS1 a una cuasi-trans en TS2. El estado de transición TS2 es ligeramente más estable que el TS1. Los cálculos IRC realizados partiendo de ambos estados de transición confirman que a partir del estado de transición TS1 se obtienen el conformero 1 del glicolaldehído protonado, y el 2 se obtiene si se pasa a través el estado de transición TS2.

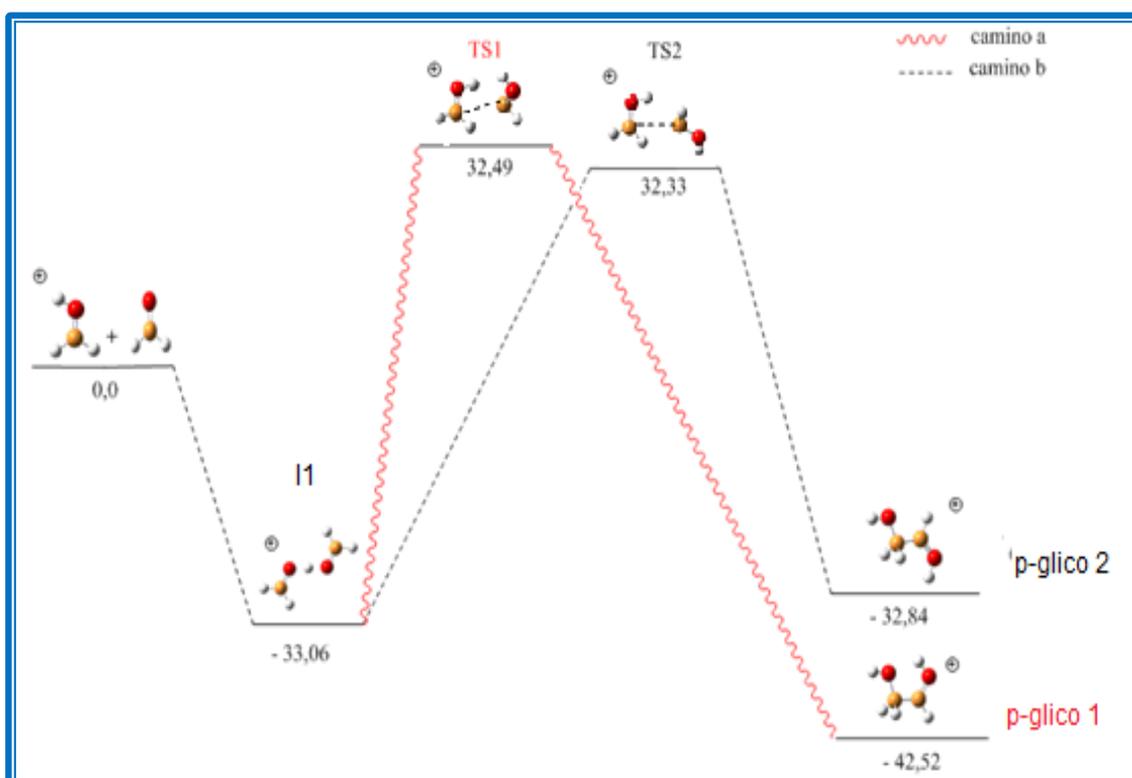
Mediante los *caminos a y b* de reacción sí que llegamos al glicolaldehído, el *camino a* nos da la conformación del producto más estable, el glicolaldehído protonado 1, pero ambos son claramente exotérmicos. Aunque las barreras de activación son menores que en el *camino c*, aún siguen siendo demasiado elevadas para que se produzca la síntesis del glicolaldehído en el espacio mediante este proceso. Por tanto, la formación de glicolaldehído protonado a partir de formaldehído y formaldehído protonado no es un proceso viable bajo las condiciones del medio interestelar, ya que no cumple una de las premisas (no existencia de barrera neta de activación) que son necesarias para que se produzca una reacción en dicho medio.

Hemos intentado localizar el intermedio <sup>+</sup>O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH propuesto por Halfen et al. (2006), para ver si tenía alguna implicación en esta reacción. Sin embargo, una estructura de ese tipo no resulta estable. Nuestros resultados teóricos son similares a los presentados por Jalbout et al. (2007), lo único que estos autores sólo determinan el estado de transición TS2 que es el que da lugar al conformero menos estable del glicolaldehído.

Con el resto de métodos que hemos utilizado para estudiar esta reacción sólo nos vamos a centrar en los *caminos a y b*, que son los que conducen al formaldehído protonado.

**RESULTADOS M06-2X/aug-cc-pVTZ**

Con este funcional únicamente analizamos los caminos que nos llevan a la obtención del glicolaldehído protonado, es decir, el *camino a* y *b*. El perfil de energía obtenido con este funcional se muestra en la Figura 4.3.

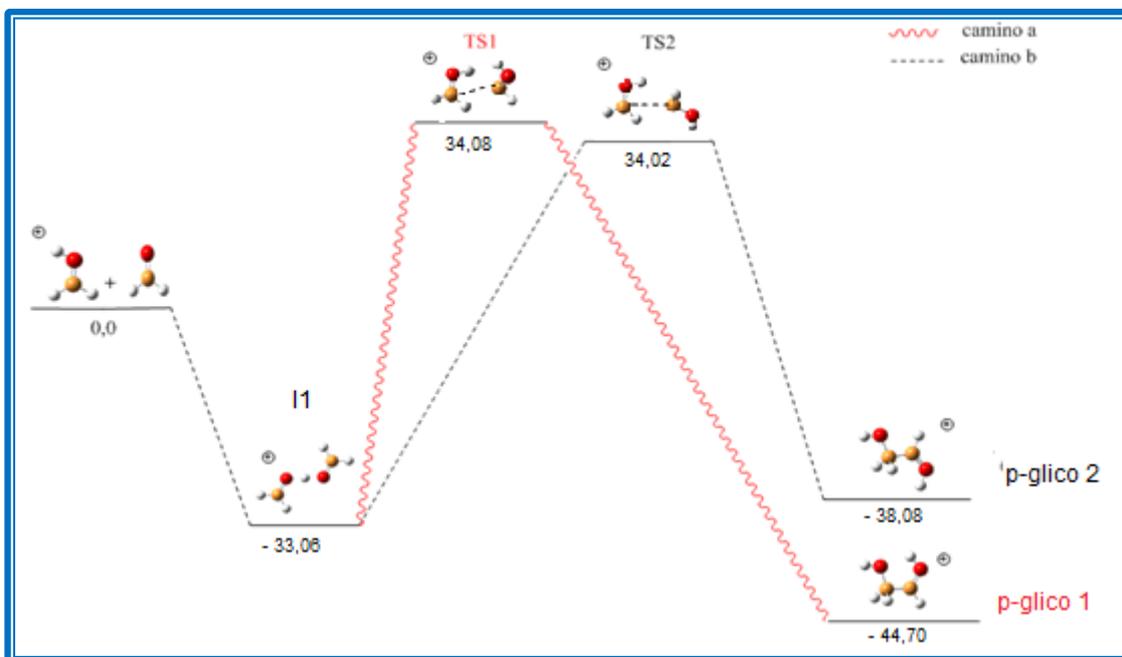


**Figura 4.3:** Perfil de energía, en kcal/mol, para la reacción entre  $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$  a nivel M06-2X/aug-cc-pVTZ. ZPVE está incluido en las energías

El perfil de reacción obtenido con el funcional M06-2X es muy similar al obtenido a nivel B3LYP. La diferencia más importante con respecto a los resultados obtenidos usando el funcional B3LYP es la exotermicidad de la reacción que se incrementa en 4-5 kcal/mol. Por otra parte, las energías relativas del intermedio de reacción así como las de los estados de transición se diferencian en menos de 1 kcal/mol con respecto de los valores B3LYP.

### RESULTADOS MPW1K/aug-cc-pVTZ

Los resultados obtenidos con el funcional MPW1K para el *camino a* y *b* de la reacción  $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$  se muestran en la Figura 4.4.



**Figura 4.4:** Perfil de energía, en kcal/mol, para la reacción entre  $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$  a nivel MPW1K/aug-cc-pVTZ. ZPVE está incluido en las energías

Con respecto a los valores B3LYP, la exotermicidad de la reacción se incrementa en unas 10 kcal/mol para el isómero menos estable y en 6 kcal/mol para el más estable. Sin embargo, las energías del intermedio y de los estados de transición se mantienen dentro de 1 kcal/mol. El funcional MPW1K se ha desarrollado específicamente para estudios cinéticos, por lo que el hecho de que las alturas de las barreras se mantengan estables con los tres funcionales utilizados significa que B3LYP como M06-2X están describiendo correctamente los estados de transición.

La diferente exotermicidad de la reacción obtenida con los tres funcionales utilizados es más difícil de racionalizar. En cualquier caso se observa que el isómero más estable es siempre el mismo y la diferencia entre ambos se mantiene entre 7-11 kcal/mol.

### RESULTADOS CCSD(T)/aug-cc-pVTZ / MP2/aug-cc-pVTZ

Por último, para tener valores fiables con los que comparar los datos obtenidos con los a nivel DFT empleando los funcionales B3LYP, M06-2X y MPW1K vamos a estudiar el camino *a* y *b* de la reacción  $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$  a nivel *ab initio*. En concreto como ya hemos indicado emplearemos el método MP2. Para obtener valores más correctos de la energía (describir mejor la correlación electrónica), sobre las geometrías optimizadas a nivel MP2 hacemos un cálculo puntual a nivel CCSD(T). Este nivel de cálculo se denota CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 4.1 se recogen las energías relativas obtenidas a nivel CCSD(T) y MP2, puede verse que los dos niveles de teoría empleados predicen un orden de estabilidad similar. La diferencia más importante entre ambos métodos está en la predicción de las alturas de las barreras que son unas 4 kcal/mol más bajas a nivel CCSD(T). Esto puede explicarse porque la energía de correlación es más importante en los estados de transición.

	$\Delta E(\text{MP2}) /$ aug-cc-pVTZ	$\Delta E(\text{CCSD(T)}) /$ aug-cc-pVTZ
I1 ( <sup>1</sup> A)	- 32,73	- 31,90
TS1 ( <sup>1</sup> A)	38,06	34,37
TS2 ( <sup>1</sup> A)	38,03	34,29
p-glico 1 ( <sup>1</sup> A'')	- 40,11	- 38,81
p-glico 2 ( <sup>1</sup> A)	- 29,27	- 28,43

**Tabla 4.1:** Energías relativas respecto a los reactivos (kcal/mol), para la reacción entre  $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$  a nivel MP2/aug-cc-pVTZ y CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

### COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS A LOS DIFERENTES NIVELES

Para elegir el funcional con el que se ha realizado el resto del trabajo, se comparan las energías obtenidas con los tres funcionales anteriores (B3LYP, M06-2X y MPW1K) con el valor de la energía a nivel CCSD(T) que representa el nivel más alto de teoría que hemos utilizado en este estudio. La Tabla 4.2 muestra los diferentes valores de la energía relativa obtenidos con cada uno de los niveles mencionados.

	$\Delta E(\text{CCSD(T)}) /$ aug-cc-pVTZ	$\Delta E(\text{B3LYP}) /$ aug-cc-pVTZ	$\Delta E(\text{M06-2X}) /$ aug-cc-pVTZ	$\Delta E(\text{MPW1K}) /$ aug-cc-pVTZ
<b>I1 (<sup>1</sup>A)</b>	- 31,90	- 32,19	- 33,06	- 32,41
<b>TS1 (<sup>1</sup>A)</b>	34,37	33,21	32,49	34,08
<b>TS2 (<sup>1</sup>A)</b>	34,29	33,17	32,33	34,02
<b>p-glico 1 (<sup>1</sup>A'')</b>	- 38,81	- 38,43	- 42,52	- 44,07
<b>p-glico 2 (<sup>1</sup>A)</b>	- 28,43	- 27,79	- 32,84	-38,08

**Tabla 4.2:** Comparación de energías relativas respecto a los reactivos (kcal/mol), para la reacción entre  $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$  a los niveles de cálculo empleados.

Las barreras de transición obtenidas a nivel CCSD(T) y MPW1K están en muy buen acuerdo entre sí. Teniendo en cuenta que mPW1K es un funcional específicamente desarrollado para estudios cinéticos este resultado no es sorprendente. B3LYP, por su parte, es un funcional de propósito general por lo que es siempre conveniente evaluar su bondad a la hora de describir estados de transición. Para esta reacción, las predicciones B3LYP están también en muy buen acuerdo con los resultados CCSD(T) con diferencias del orden de 1 kcal/mol. Por último, las barreras M06-2X se desvían algo más (unas 2 kcal/mol) con respecto de las CCSD(T). Es importante destacar que, a pesar de la pequeña diferencia de energía encontrada entre los estados de transición TS1 y TS2 todos los métodos empleados dan el mismo orden de estabilidad.

Por otro lado, los resultados recogidos en la Tabla 4.2 muestran que las energías relativas de los productos se describen aparentemente mejor con el funcional B3LYP (con respecto de CCSD(T) se diferencian en menos de 1 kcal/mol) que con M06-2X o MPW1K.

En conjunto, por tanto, concluimos que el funcional B3LYP describe mejor el perfil de reacción que M06-2X o mPW1K. Por consiguiente, el resto de reacciones únicamente se estudiarán con el funcional B3LYP.

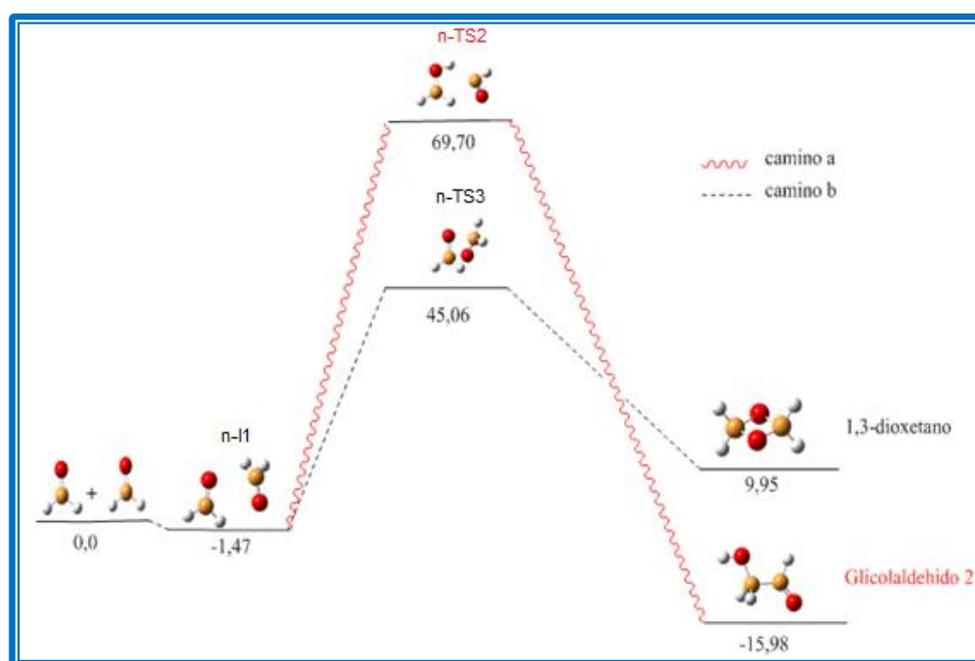
## 4.2 Reacción $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$

El estudio de la reacción entre dos moléculas de formaldehído nos permitirá analizar el efecto que la protonación de una de ellas tiene en la evolución del proceso de formación de precursores de glicolaldehído en el espacio. Por otro lado, en el estudio sobre la eficacia de diferentes procesos en la formación glicolaldehído a 10 K realizado por Woods et al. (2012), dan como alternativa al mecanismo propuesto por Beltrán et al. (2009) en la superficie de los hielos la reacción entre dos moléculas de formaldehído. Cabe destacar que de esta reacción no existe ningún estudio previo.

Por ello, en este apartado vamos a estudiar la formación del glicolaldehído a partir de dos moléculas de  $\text{H}_2\text{CO}$  en fase gas y en la superficie de los hielos. En fase gas, nos sirve para comparar la reacción anterior y poder ver el efecto que la protonación produce. El estudio en la superficie de los hielos nos proporciona información sobre la viabilidad de esta reacción propuesta por Woods et al. (2012).

### 4.2.1 Reacción en fase gas

Como ya hemos indicado el estudio de esta reacción lo vamos a efectuar a nivel B3LYP. En este caso considerando la multiplicidad de los reactivos,  $\text{H}_2\text{CO}$  ( $^1A_1$ ), la reacción tienen lugar sobre la superficie de energía potencial singlete. Los resultados obtenidos para esta reacción se han resumido en la Figura 4.5.



**Figura 4.5:** Perfil de energía, en Kcal/mol, para la reacción entre  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$  a nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ. ZPVE está incluido en las energías

Como puede verse en la Figura 4.5, la reacción comienza por la formación del intermedio n-I1 ( $^1A$ ), que se forma por la interacción de las dos moléculas de formaldehído. Se trata de un complejo tipo van der Waals, si comparamos con el isómero I1 (de la reacción anterior, que corresponde a una interacción tipo ión-molécula) puede verse la estabilización que se produce en este caso es mucho menor, tan sólo de 1,47 kcal/mol. A partir de este isómero hemos localizado dos posibles caminos de reacción. El glicolaldehído se obtiene por el *camino a* pasando por el estado de transición n-TS2 ( $^1A$ ). En el n-TS2 se produce la migración de uno de los hidrógenos de un formaldehído al oxígeno del otro formaldehído y la formación del enlace C-C. Cuando se realiza el cálculo IRC desde el estado de transición n-TS2 se obtiene como producto un conformero del glicolaldehído neutro que no corresponde al más estable y que hemos denotado como glicolaldehído 2 (por analogía con la forma protonada). En esta reacción la exotermicidad del proceso de formación del glicolaldehído 2 (-15,98 kcal/mol) es menor que en el caso de la reacción anterior, donde obteníamos para el glicolaldehído protonado con una exotermicidad de -27,79 kcal/mol. Por tanto, el proceso global es exotérmico pero presenta una barrera de activación neta de 69,70 kcal/mol. Hemos intentado localizar un estado de transición análogo al TS1 que nos conduzca a la formación del conformero más estable del glicolaldehído, pero todos nuestros intentos han fallado.

El *camino b*, parte del mismo intermedio pero nos lleva a un producto diferente, el 1,3-dioxetano. Se forma a través del estado de transición n-TS3 ( $^1A$ ) donde se están formando dos enlaces C-O entre los dos formaldehídos, formando un ciclo de cuatro miembros. La energía relativa de este producto es 9,95 kcal/mol, tratándose por tanto de una reacción endotérmica, y como se puede ver en el perfil energético con gran barrera de activación (45,06 kcal/mol). De esta forma podemos decir que esta reacción, no se produce desde el punto de vista termodinámico ni cinético en el espacio.

Por tanto, podemos concluir que la reacción entre dos formaldehídos para obtener el glicolaldehído en fase gas claramente no ocurre en el medio interestelar; aunque se trata de una reacción exotérmica, la barrera de activación que observamos una vez caracterizado el estado de transición es muy grande, en concreto 69,70 kcal/mol como se puede observar en la Figura 4.5. Tratándose de una reacción que podría ocurrir desde un punto de vista termodinámico, pero no cinético.

Vamos a comparar los resultados obtenidos para las reacciones  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$ . La protonación en un formaldehído, que podría considerarse como una especie de catálisis ácida, produce una clara disminución de la barrera de activación neta (en 36,53 kcal/mol) y un aumento de la exotermicidad de 11.81 kcal/mol. A pesar de la disminución que la protonación provoca en la barrera de activación, la barrera es lo suficiente grande como para hacer que el proceso no sea viable en las condiciones del medio interestelar.

#### 4.2.2 Reacción en la superficie de los hielos

Como hemos indicado para modelizar un disolvente de una forma poco costosa, se puede utilizar el modelo PCM, con el fin de considerar las propiedades del medio sin introducir los átomos explícitamente. Como trabajamos sobre hielos de agua que recubren los granos interestelares, las condiciones son muy diferentes, sobre todo la temperatura muy baja. La constante dieléctrica del agua (nuestro disolvente) la hemos ajustado para simular, en la medida de lo posible, las propiedades del hielo dadas las condiciones de temperatura reinantes en el medio interestelar. Utilizamos una constante dieléctrica extrapolada de 600 (Johari 1976).

Los resultados obtenidos para reacción  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$  usando un modelo continuo de disolvente (PCM) junto a los obtenidos en el apartado anterior para la reacción en fase gas se muestran en la Tabla 4.3.

	$\Delta E$ Superficie	$\Delta E$ Fase gas
<b>n-I1 (<sup>1</sup>A)</b>	3,49	- 1,47
<b>n-TS2 (<sup>1</sup>A)</b>	64,06	69,70
<b>n-TS3 (<sup>1</sup>A)</b>	39,59	45,06
<b>1,3-dioxetano (<sup>1</sup>A)</b>	16,53	9,95
<b>Glicolaldehido 2 (<sup>1</sup>A)</b>	- 17,46	- 15,98

**Tabla 4.3:** Energías relativas respecto a los reactivos (kcal/mol), para la reacción entre  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$  en fase gas y en la superficie de los hielos. Calculadas a nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ

En la Tabla 4.3, podemos ver como varían las energías de los diferentes productos, intermedios y estados de transición respecto a las energías calculadas en el apartado anterior (fase gas). Esto se debe a que las reacciones en fase condensada hay que tener en cuenta la interacción del soluto con el disolvente, por tanto la energía de solvatación ( $\Delta G^{\circ}_s$ ) es el término que nos modifica los resultados.

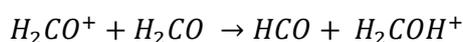
Como puede verse, para el glicolaldehído 2 y en los dos estados de transición se produce una estabilización, está estabilización puede explicarse porque la energía de solvatación es mayor en estos casos que en los reactivos (tenemos que tener en cuenta que estamos hablando de energías relativas). Sin embargo, para el intermedio y el producto cíclico (1,3-dioxetano) se encuentra la situación contraria, se desestabilizan. Por lo tanto la reacción del *camino b*, es aún una reacción más endotérmica que en fase gas.

Como resultado vemos finalmente que la reacción de dos moléculas de formaldehído para dar glicolaldehído no se produce tampoco en la superficie de los hielos, ya que la barrera de activación aunque ha disminuido algo, sigue siendo muy elevada (64,06 kcal/mol).

### 4.3 Reacción $H_2CO^+ + H_2CO$

Para completar el estudio vamos a considerar la reacción entre el formaldehído ionizado y la especie neutra. Como hemos indicado el medio interestelar está sometido a radiación ionizante y por ello consideramos el formaldehído ionizado como reactivo.

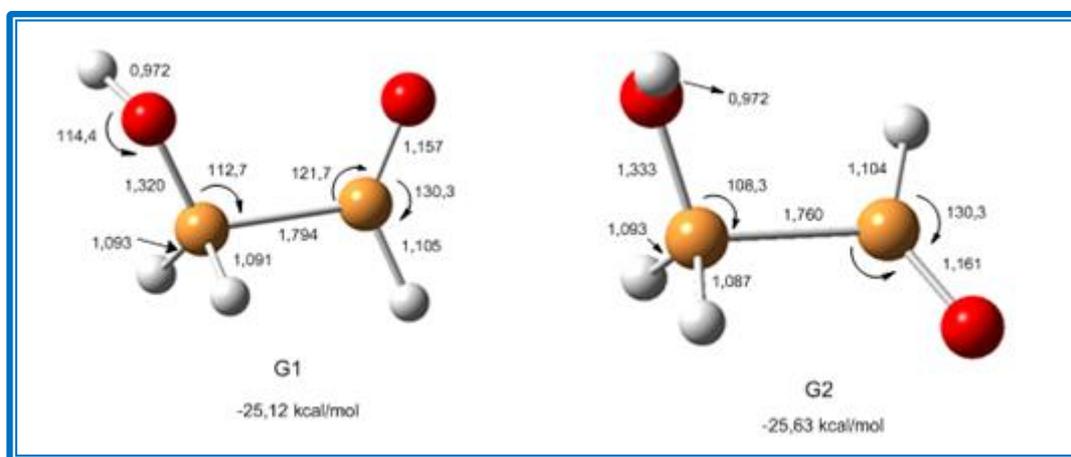
Cuando consideramos la reacción entre  $H_2CO^+$  y  $H_2CO$  se produce la transferencia de protón que es energéticamente favorable por unas 18 kcal/mol:



Los procesos de transferencia protónica se producen de manera espontánea en el medio interestelar, siempre que la reacción sea exotérmica, ya que no implican ningún estado de transición. Por tanto, tomamos estos productos como punto de partida para la reacción de este apartado.

El perfil energético de reactivos, productos y puntos estacionarios para la reacción entre HCO ( $^2A'$ ) y  $H_2COH^+$  ( $^1A'$ ) se muestra en la Figura 4.7. En este caso considerando la multiplicidad de los reactivos la reacción transcurre en la superficie de energía potencial doblete.

Se han considerado dos isómeros conformacionales del glicolaldehído ionizado como posibles productos (Figura 4.6). La energía relativa respecto de los reactivos del glicolaldehído ionizado 1 ( $^2A$ ) (G1) y glicolaldehído ionizado 2 ( $^2A$ ) (G2) es de -25,12 kcal/mol y -25,63 kcal/mol, respectivamente, tratándose por tanto la formación de ambos conformeros de procesos exotérmicos y que, desde un punto de vista termodinámico podría producirse bajo las condiciones del medio interestelar.



**Figura 4.6:** Conformaciones del glicolaldehído ionizado. Geometría y energía relativa

Una vez visto que la formación del glicolaldehído ionizado es un proceso exotérmico vamos a analizar la superficie de energía potencial para comprobar si el camino de reacción que nos conduce a ellos presenta o no barrera de activación, y por tanto si la reacción también podría ocurrir desde el punto de vista cinético.

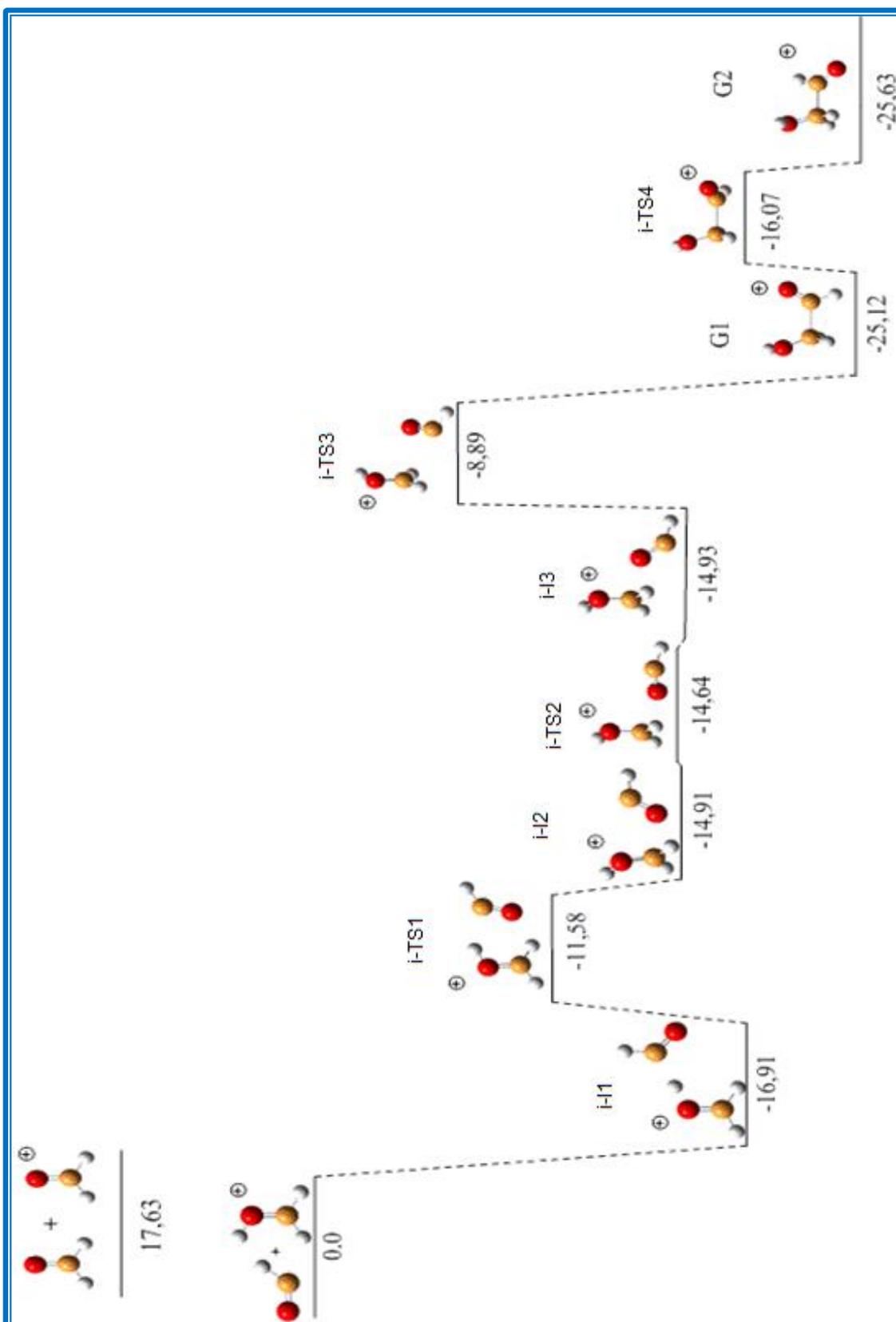
La reacción entre HCO y  $H_2COH^+$  comienza por la formación del intermedio i-I1 ( $^2A$ ) que es un complejo ion-molécula en el cual el protón del glicolaldehído protonado interacciona con el átomo de C del HCO. Si comparamos la estabilización de este intermedio (-16,91 kcal/mol) con la obtenida en las dos reacciones anteriores, como es de esperar la estabilización es mucho mayor que en el caso de la reacción neutra (-1.47 kcal/mol), pero es más pequeña que en la reacción del formaldehído protonado con el formaldehído neutro (-32.19 kcal/mol). Este intermedio evoluciona a través del estado de transición i-TS1 ( $^2A$ ) para dar lugar al intermedio i-I2 ( $^2A$ ). En esta etapa se produce la rotación del grupo OH. A partir del intermedio i-I2 podemos alcanzar el i-I3 ( $^2A$ ) pasando por el estado de transición i-TS2

(<sup>2</sup>A). Los intermedios i-I2 e i-I3 sólo difieren en la orientación del grupo HCO. Como puede verse su energía es muy parecida y la barrera energética para su interconversión es prácticamente nula (0,27 kcal/mol). Una vez alcanzado el isómero i-I3 la formación del isómero G1 del glicolaldehído ionizado tiene lugar a través del estado de transición i-TS3 (<sup>2</sup>A), en esta etapa se produce la formación del enlace C-C. El IRC realizado a partir del estado de transición i-TS3 nos confirma que este estado de transición conecta el intermedio i-I3 con el producto G1. Como puede verse en la Figura 4.7 el estado de transición tiene menor energía que los reactivos (situado 8,89 kcal/mol debajo de los reactivos). El conformero obtenido del glicolaldehído ionizado, G1, puede isomerizarse al conformero más estable, G2, a través del estado de transición i-TS4 (<sup>2</sup>A). En el estado de transición i-TS4 (-16,07 kcal/mol) se produce simplemente una rotación entorno al enlace C-C a través de la cual, G1 y G2 se interconvierten, este último es el más estable.

Como puede verse en la Figura 4.7 el camino de reacción que da lugar al glicolaldehído ionizado, G2, no presenta barrera neta de activación, todos los intermedios y estados de transición poseen una energía menor que los reactivos. Por tanto la formación del glicolaldehído ionizado es un proceso exotérmico y libre de barrera de activación y por tanto viable bajo las condiciones del medio interestelar.

Sin embargo, para que el producto obtenido se estabilice, debe existir un mecanismo para eliminar la energía en exceso. Esto sería posible si la reacción tuviera lugar en zonas del medio interestelar donde las densidades sean relativamente altas, como pueden ser las nubes moleculares densas en las zonas de formación de estrellas.

Por tanto, la reacción  $\text{HCO} + \text{H}_2\text{COH}^+$  puede constituir una fuente de formación de glicolaldehído ionizado en fase gas. El glicolaldehído ionizado puede sufrir un proceso posterior de neutralización de carga y dar lugar al glicolaldehído.



**Figura 4.7:** Perfil de energía, en Kcal/mol, para la reacción entre  $\text{H}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{CO}$  a nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ. ZPVE está incluido en las energías

## 4.4 Análisis de la densidad electrónica

Cuando se produce una reacción química el paso de reactivos a productos a través de los correspondientes intermedios y estados de transición va asociada de una variación de la densidad electrónica a lo largo de los diferentes caminos de reacción. De manera que la ruptura y formación de nuevos enlaces se ve reflejada en la distribución de la densidad electrónica. Por tanto una manera de seguir la evolución de una reacción es viendo cómo se va modificando la densidad electrónica desde los reactivos a productos.

En este apartado analizamos la variación de la densidad electrónica para las tres reacciones que hemos estudiado en los apartados anteriores, usando la teoría de la estructura molecular de Bader (QTAIM). Para cada una de las reacciones consideradas vamos a analizar como varía la densidad electrónica en los puntos críticos localizados (mínimos y estados de transición) en la superficie de energía potencial para los diferentes caminos de reacción.

A la hora de analizar la densidad electrónica nos centraremos en la caracterización de los puntos críticos de enlace, (3, -1), que son los que nos caracterizan matemáticamente la existencia de enlace químico entre dos átomos. A partir de las propiedades de la densidad electrónica en esos puntos críticos podemos caracterizar el tipo de interacciones que se producen en cada sistema.

En todos los casos la densidad electrónica se ha calculado a nivel B3LYP usando el conjunto de funciones de base aug-cc-pVTZ.

### 4.4.1 Reacción $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$

Para esta reacción vamos a analizar la densidad electrónica para los reactivos productos, intermedios y estados de transición implicados en los *camino*s *a* y *b* (Figura 4.2). Las propiedades más importantes de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace para las diferentes estructuras se recogen en la Tabla 4.4. La representación de la laplaciana de la densidad junto a la localización de los diferentes puntos críticos de enlace, se muestran en la Figura 4.8.

Vamos a comenzar analizando los resultados encontrados para para los reactivos  $\text{H}_2\text{COH}^+$  y  $\text{H}_2\text{CO}$ . Como puede verse para el formaldehído se han localizado tres puntos críticos de enlace que corresponden a los dos enlaces C-H (equivalentes) y un enlace C-O. Para  $\text{H}_2\text{COH}^+$ , se han localizado dos enlaces C-H (en este caso ya no son equivalentes), un enlace C-O y uno C-H. Como puede verse en la Tabla 4.4 todos los puntos críticos de

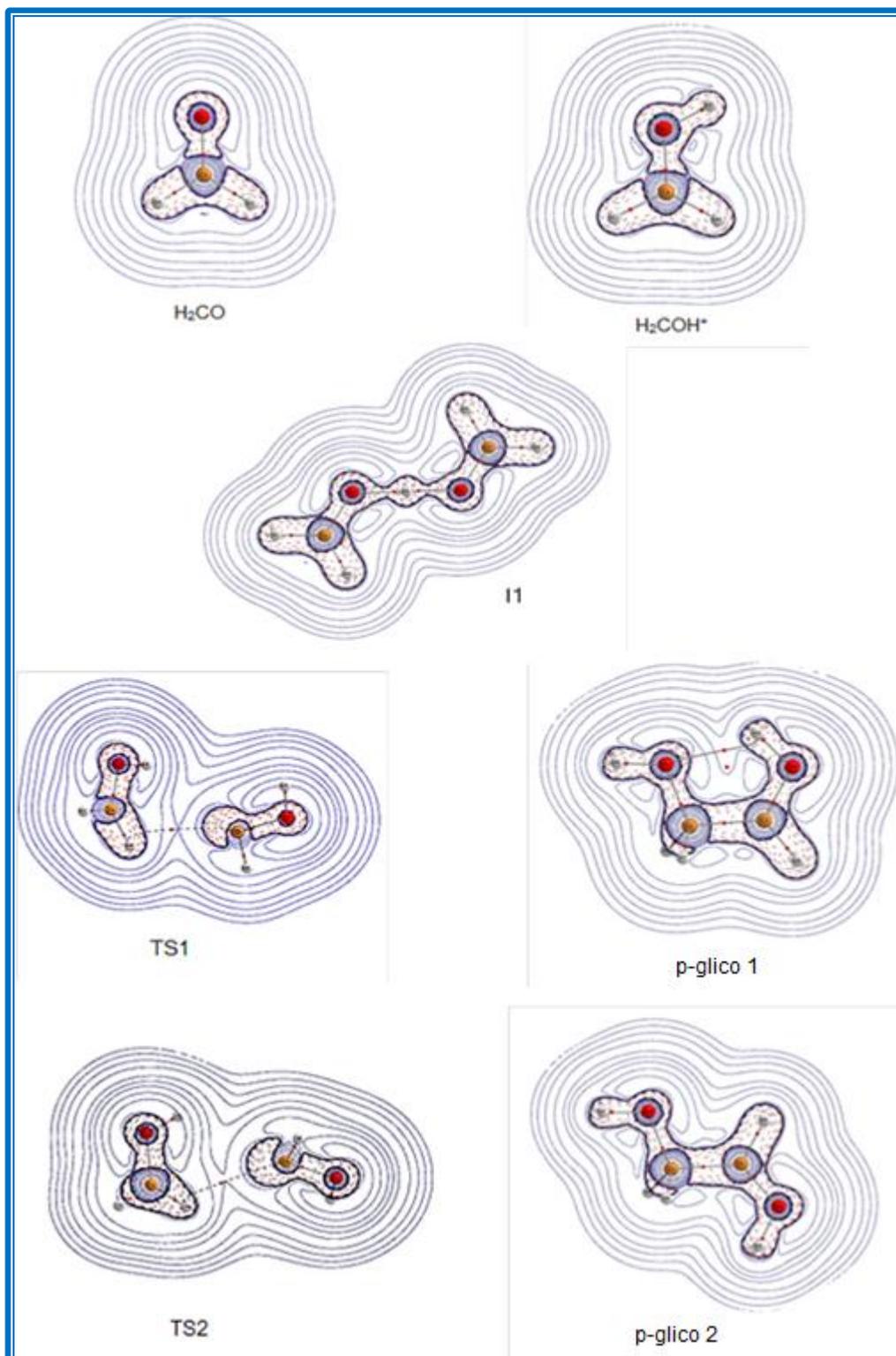
enlace presentan valores altos de  $\rho(r)$  y  $\nabla^2 \rho(r)$  es menor de cero, por lo tanto se tratan de interacciones compartidas, es decir enlaces covalentes. Esto concuerda con el valor de  $H(r)$ , todos los valores son negativos, por lo tanto esto significa que el sistema se estabiliza por la acumulación de densidad de carga electrónica en la región internuclear, es decir, una característica típica de interacciones covalentes. Por último la relación  $|V(r)|/G(r)$  en todos los casos es superior a 2, confirmando el carácter covalente de los enlaces. La mayor densidad electrónica en el punto crítico de enlace corresponde al enlace C-O, esto concuerda con su carácter de enlace múltiple. También se observa que la protonación del  $H_2CO$  provoca una disminución de la densidad de carga en el enlace C-O respecto a la molécula neutra, el decir el carácter múltiple disminuye debido a la formación del enlace O-H.

En el intermedio I1 vemos que el protón está enlazando a las dos moléculas de formaldehído dando lugar a un compuesto simétrico. Los enlaces C-H tienen carácter covalente, al igual que los enlaces entre O-H, aunque estos son más débiles ya que el valor de la densidad en el punto crítico de enlace es más pequeña. En este caso los enlaces C-O son enlaces covalentes pero con un pequeño carácter iónico, ya que la densidad en el punto crítico de enlace es relativamente grande y la densidad de energía total negativa, pero la laplaciana de la densidad es positiva y la relación  $|V(r)|/G(r)$  ligeramente menor que dos.

Si analizamos el *camino* de reacción a la reacción transcurre por el estado de transición TS1. Si analizamos este estado de transición vemos que en él ya se ha producido la migración de uno de los hidrógenos del carbono, C6, al oxígeno, O2, puesto que presenta un punto crítico de enlace C6-O2, con carácter covalente. El enlace entre el carbono C6 y el C1 aún no se ha formado, el carbono C6 está unido al hidrógeno H4 por un enlace tipo van der Waals, ya que el punto crítico de enlace presenta una muy baja densidad electrónica (0,0169),  $\nabla^2 \rho(r)$  y la densidad de energía total son positivas y la relación  $|V(r)|/G(r)$  menor de uno.

Cuando se alcanza el producto glicolaldehído 1 (p-glico 1), vemos que se ha formado un enlace C-C, puede verse que todos los enlaces tienen carácter covalente excepto el enlace entre el carbono y el oxígeno del grupo alcohol, C3-O4, que es covalente con cierto carácter iónico ya que aunque la densidad es relativamente alta (0,3585) y  $H(r)$  negativo (-0,5984), la laplaciana es positiva (0,1571) y  $|V(r)|/G(r)$  es 1,9384. Como puede verse aparece un punto crítico de enlace entre el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo y el oxígeno de grupo carbonílico, O1-H9. Este enlace es típico de una interacción de capa cerrada (densidad electrónica muy baja, laplaciana de la densidad y la densidad de energía total son positivas

y  $|V(r)|/G(r)$  menor que uno. Este tipo de características son propias de enlaces por puente de hidrógeno que son interacciones de capa cerrada.



**Figura 4.8:** Mapa de contorno de la distribución de la de la laplaciana de la densidad electrónica. Las líneas rojas discontinuas indican regiones donde  $\nabla^2\rho(r) < 0$  y las líneas continuas moradas zonas donde  $\nabla^2\rho(r) > 0$ . Los pequeños puntos rojos representan los puntos críticos de enlace.

Species	Bond	$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho(r)$	$ V(r) /G(r)$	H(r)
<b>H<sub>2</sub>CO</b>	C1=O2	0,4269	-0,1428	2,0496	-0,7552
	C1-H3/C1-H4	0,2873	-1,1321	10,9836	-0,3145
<b>H<sub>2</sub>COH<sup>+</sup></b>	C1-O2	0,3766	-0,1695	2,0715	-0,6348
	C1-H3	0,3072	-1,3586	20,1475	-0,3584
	C1-H4	0,3046	-1,3245	18,3546	-0,3514
	O2-H5	0,3435	-2,6893	15,3524	-0,7227
<b>p-glico 1</b>	O1-H9	0,0300	0,1118	0,9795	0,0006
	C3-O4	0,3585	0,1571	1,9384	-0,5984
	H5-C3	0,2895	-1,2419	18,1353	-0,3297
	C2-H7	0,2684	-1,0057	9,5267	-0,2848
	C2-H6	0,2684	-1,0057	9,5267	-0,2848
	O1-H8	0,3520	-2,1767	10,7777	-0,6062
	O4-H9	0,3211	-2,0486	12,3989	-0,5614
	C2-O1	0,2681	-0,5718	2,6204	-0,3733
	C2-C3	0,2775	-0,6863	4,3440	-0,2448
<b>p-glico 2</b>	C1-C2	0,2738	-0,6769	4,2691	-0,2438
	C2-O3	0,3490	0,1295	1,9468	-0,5767
	O4-C1	0,2776	-0,6767	2,8013	-0,3803
	H7-O4	0,3541	-2,1451	10,3994	-0,6001
	H5-C1	0,2664	-0,9752	8,9114	-0,2791
	H6-C1	0,2665	-0,9757	8,9169	-0,2792
	C2-H8	0,2892	-1,2526	19,4138	-0,3311
	H9-O3	0,3373	-2,1457	12,5392	-0,5873
<b>I1</b>	O2-H5/O6-H5	0,1646	-0,2560	2,7711	-0,1470
	C1-O2/C7-O6	0,3837	0,4176	1,8609	-0,6461
	C1-H3/C7-H8	0,2918	-1,2329	15,6524	-0,3308
	C1-H4/C7-H9	0,2893	-1,2005	14,5207	-0,3241
<b>TS1</b>	C1-O2	0,3590	0,2650	1,8997	-0,5939
	C1-H3	0,2952	-1,2844	18,4057	-0,3407
	C1-H4	0,2970	-1,2974	17,4047	-0,3454
	O2-H5	0,3342	-2,1579	12,6308	-0,5902
	H4-C6	0,0169	0,0458	0,8018	0,0019
	C6-O7	0,3247	0,2974	1,8733	-0,5126
	C6-H8	0,2838	-1,1160	11,6193	-0,3080
	O7-H9	0,3538	-2,1879	11,5616	-0,6042
<b>TS2</b>	C1-O2	0,3588	0,2814	1,8939	-0,5926
	C1-H3	0,2952	-1,2842	18,4349	-0,3406
	H4-C6	0,0169	0,0433	0,8171	0,0017
	C1-H4	0,2963	-1,2945	17,3948	-0,3446
	O2-H5	0,3347	-2,1574	12,6317	-0,5901
	C6-O7	0,3246	0,2944	1,8744	-0,5124
	H8-C6	0,2839	-1,1161	11,5868	-0,3081
	O7-H9	0,3539	-2,1882	11,5668	-0,6042

**Tabla 4.4:** Propiedades de la densidad electrónica (en unidades atómicas) en los puntos críticos de enlace para los diferentes reactivos, productos e intermedios y estados de transición de la reacción  $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$ : La densidad de carga electrónica  $\rho(r)$ , la laplaciana de la densidad de carga  $\nabla^2 \rho(r)$ , la relación entre la densidad de energía potencial  $V(r)$  y la forma de Lagrange de la densidad de energía cinética  $G(r)$ , y la densidad de energía total  $H(r)$ .

Si consideramos el *camino* de reacción *b*, en el estado de transición TS2 los puntos críticos de enlace que se han localizado son los mismos que en el estado de transición TS1, y las propiedades en ellos son análogas (ver Tabla 4.4 y Figura 4.8). Esto concuerda con el hecho de que ambos estados de transición poseen prácticamente la misma energía. El producto que se obtiene en este camino es el glicolaldehído 2 (p-glico 2), presenta los mismos enlaces que el conformero 1, con la diferencia de que aquí dada la disposición espacial del grupo carbonilo y el hidroxilo no se forma el enlace por puente de hidrógeno. Como puede verse la interacción por puente de hidrógeno en el conformero 1 le estabiliza frente al 2.

#### 4.4.2 Reacción $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$

Como hemos visto en el apartado 4.2 para la reacción entre dos moléculas de formaldehído neutro habíamos localizado dos caminos, el *camino a* nos llevaba al glicolaldehído como producto y el *camino b*, nos conduce a otro producto, el 1,3-dioxetano (Figura 4.5). Para todos los intermedios, estados de transición y productos localizados en esta reacción las propiedades más importantes de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace se recogen en la Tabla 4.5. La representación de la laplaciana de la densidad junto a la localización de los diferentes puntos críticos de enlace, se muestran en la Figura 4.9.

Los reactivos en esta reacción son dos moléculas de formaldehído, por lo tanto sus datos ya los hemos discutido en la reacción anterior y no les vamos a repetir.

La reacción en ambos caminos de reacción se inicia por la formación del intermedio n-I1. Como puede verse este isómero corresponde a un complejo tipo van der Waals entre dos moléculas de formaldehído. Los enlaces entre ambas moléculas, O3-H6 y C4-O2, corresponden claramente a interacciones de capa cerrada. Ambos puntos críticos de enlace presentan una muy baja densidad electrónica (0,0093 y 0,0126),  $\nabla^2 \rho(r)$  y la densidad de energía total son positivas y la relación  $|V(r)|/G(r)$  menor de uno. Los puntos críticos de enlace en las dos moléculas de formaldehído que forman el intermedio presentan unas características muy parecidas a las del formaldehído aislado. Esta débil interacción en el intermedio n-I1 concuerda con la baja estabilidad del mismo (la energía de disociación es de sólo 1,47 kcal/mol, ver Figura 4.5).

Si consideramos el *camino a*, la reacción transcurre a través del estado de transición n-TS2. Comparando con los datos del intermedio n-I1, en el estado de transición n-TS2 ya se ha producido la migración del hidrógeno H7 que estaba unido al carbono C3 al oxígeno O2. Como puede verse las características en el punto crítico del enlace O2-H7 son típicas de un

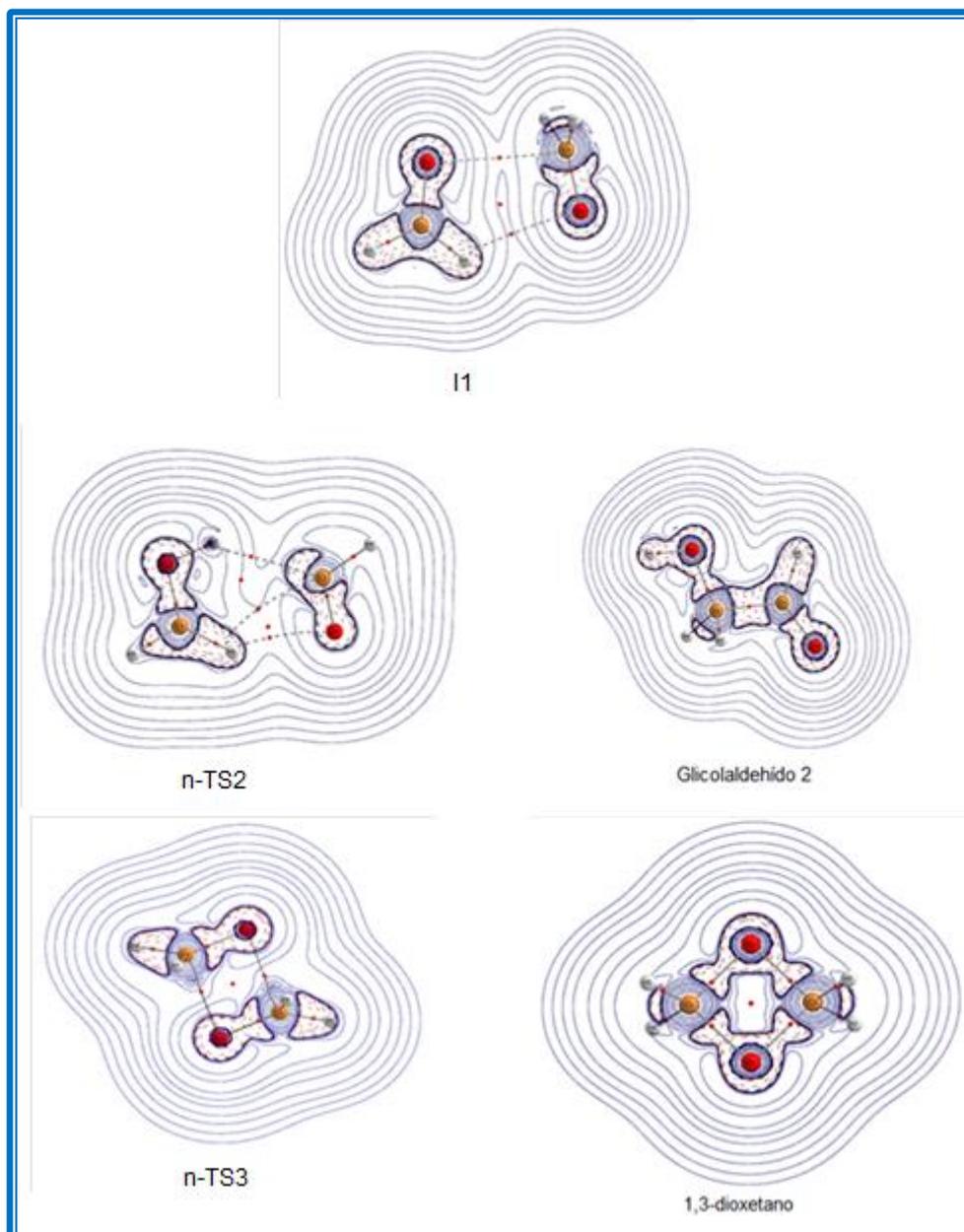
enlace covalente. El enlace que aparece ahora entre el carbono C3 y el hidrogeno H7 es una clara interacción de capa cerrada. También puede verse que el enlace C-C aún no se ha formado. Se han caracterizado dos enlaces de capa cerrada entre H6-C3 y H6-O4. El resto de enlaces no presentan cambios significativos respecto al intermedio n-I1.

Para el glicolaldehído 2, producto del *camino a*, se encuentra que todos los enlaces son de carácter covalente.

Si consideramos el *camino b*, vemos que al pasar del intermedio n-I1 al estado de transición n-TS3 los enlaces de van der Waals entre las dos moléculas de formaldehído han evolucionado y en el estado de transición se han caracterizado dos enlace entre los átomos de carbono y oxígeno, C1-O2 y O4-C3. Estos enlaces son interacciones intermedias entre enlaces covalentes y de capa cerrada, la densidad en el punto crítico de enlace es baja, la laplaciana positiva,  $|V(r)|/G(r)$  entre 1 y dos y  $H(r)$  ligeramente negativo. Una vez que se ha formado el producto, 1,3, dioxetano, estos enlaces son claramente covalentes. Como puede verse es una molécula simétrica y todos los enlaces C-O y C-H tienen las mismas propiedades. Puede verse que la densidad electrónica en el punto crítico de enlace C-O en el 1,3-dioxetano es menor que en el formaldehído, esto concuerda con el hecho de que en el formaldehído el enlace C-O tienen carácter de doble enlace y en el 1,3-dioxetano simple.

Especies	Bond	$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho(r)$	$ V(r) /G(r)$	H(r)
<b>Glicolaldehido 2</b>	C2-O1	0,2624	-0,5762	2,6659	-0,3604
	H8-O1	0,3736	-2,6956	10,6866	-0,7515
	C2-C3	0,2667	-0,7372	5,1620	-0,2426
	O4-C3	0,4270	-0,2171	2,0773	-0,7565
	C3-H5	0,2869	-1,1264	11,1336	-0,3124
	C2-H6	0,2885	-1,1266	9,1479	-0,3211
	C2-H7	0,2885	-1,1266	36,9183	-0,3211
<b>n-I1</b>	C1-O2	0,4231	-0,1493	2,0527	-0,7460
	O3-H6	0,0093	0,0367	0,7271	0,0020
	C4-O2	0,0126	0,0428	0,8217	0,0016
	O3-C4	0,4231	-0,1820	2,0649	-0,7461
	C1-H5	0,2887	-1,1442	11,1966	-0,3172
	C1-H6	0,2908	-1,1612	11,7763	-0,3200
	C4-H7	0,2896	-1,1507	11,2468	-0,3188
	C4-H8	0,2896	-1,1507	11,2463	-0,3188
<b>1,3-dioxetano</b>	O2-C1/O2-C3 /C1-O4/C3-O4	0,2680	-0,7183	2,9978	-0,3596
	H5-C1/C1-H6/ C3-H7/H8-C3	0,2989	-1,2134	11,4244	-0,3355
<b>n-TS2</b>	C1-O2	0,3326	-0,3784	2,2158	-0,5329
	H6-C3	0,0247	0,0730	0,9674	0,0006
	H7-C3	0,0243	0,0484	1,0954	-0,0013
	H6-O4	0,0239	0,1066	0,8649	0,0032
	O4-C3	0,4181	-0,0002	2,0001	-0,7330
	H5-C1	0,3031	-1,2595	11,9145	-0,3466
	C1-H6	0,3089	-1,3199	12,2254	-0,3622
	O2-H7	0,3426	-2,5413	11,6431	-0,7012
	C3-H8	0,2636	-0,9622	9,1063	-0,2744
<b>n-TS3</b>	C1-O2	0,0951	0,1067	1,5768	-0,0364
	O2-C3	0,3671	-0,8255	2,5205	-0,6029
	C1-O4	0,3671	-0,8261	2,5213	-0,6027
	O4-C3	0,0948	0,1073	1,5737	-0,0361
	H5-C1	0,2999	-1,2377	13,0077	-0,3375
	H6-C1	0,2990	-1,2114	11,6192	-0,3343
	H7-C3	0,2990	-1,2118	11,6264	-0,3344
	C3-H8	0,3000	-1,2378	13,0134	-0,3376

**Tabla 4.5:** Propiedades de la densidad electrónica (en unidades atómicas) en los puntos críticos de enlace para los diferentes reactivos, productos e intermedios y estados de transición de la reacción  $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$ : La densidad de carga electrónica  $\rho(r)$ , la laplaciana de la densidad de carga  $\nabla^2 \rho(r)$ , la relación entre la densidad de energía potencial  $V(r)$  y la forma de Lagrange de la densidad de energía cinética  $G(r)$ , y la densidad de energía total  $H(r)$ .



**Figura 4.9:** Mapa de contorno de la distribución de la de la laplaciana de la densidad electrónica. Las líneas rojas discontinuas indican regiones donde  $\nabla^2\rho(r) < 0$  y las líneas continuas moradas zonas donde  $\nabla^2\rho(r) > 0$ . Los pequeños puntos rojos representan los puntos críticos de enlace.

#### 4.4.3 Reacción $\text{H}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{CO}$

Por último analizaremos los resultados de la reacción entre el formaldehído protonado y neutro. Como hemos visto en el apartado 4.3 puesto que la transferencia de carga es espontánea los reactivos que consideramos son  $\text{HCO}$  y  $\text{H}_2\text{COH}^+$ . Las propiedades más importantes de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace para los puntos estacionarios localizados para esta reacción (Figura 4.6) se recogen en la Tabla 4.6. La correspondiente representación de la laplaciana de la densidad junto a la localización de los diferentes puntos críticos de enlace, se muestran en la Figura 4.10. No se han incluido los datos del formaldehído protonado, pues ya se han discutido en el apartado 4.4.1.

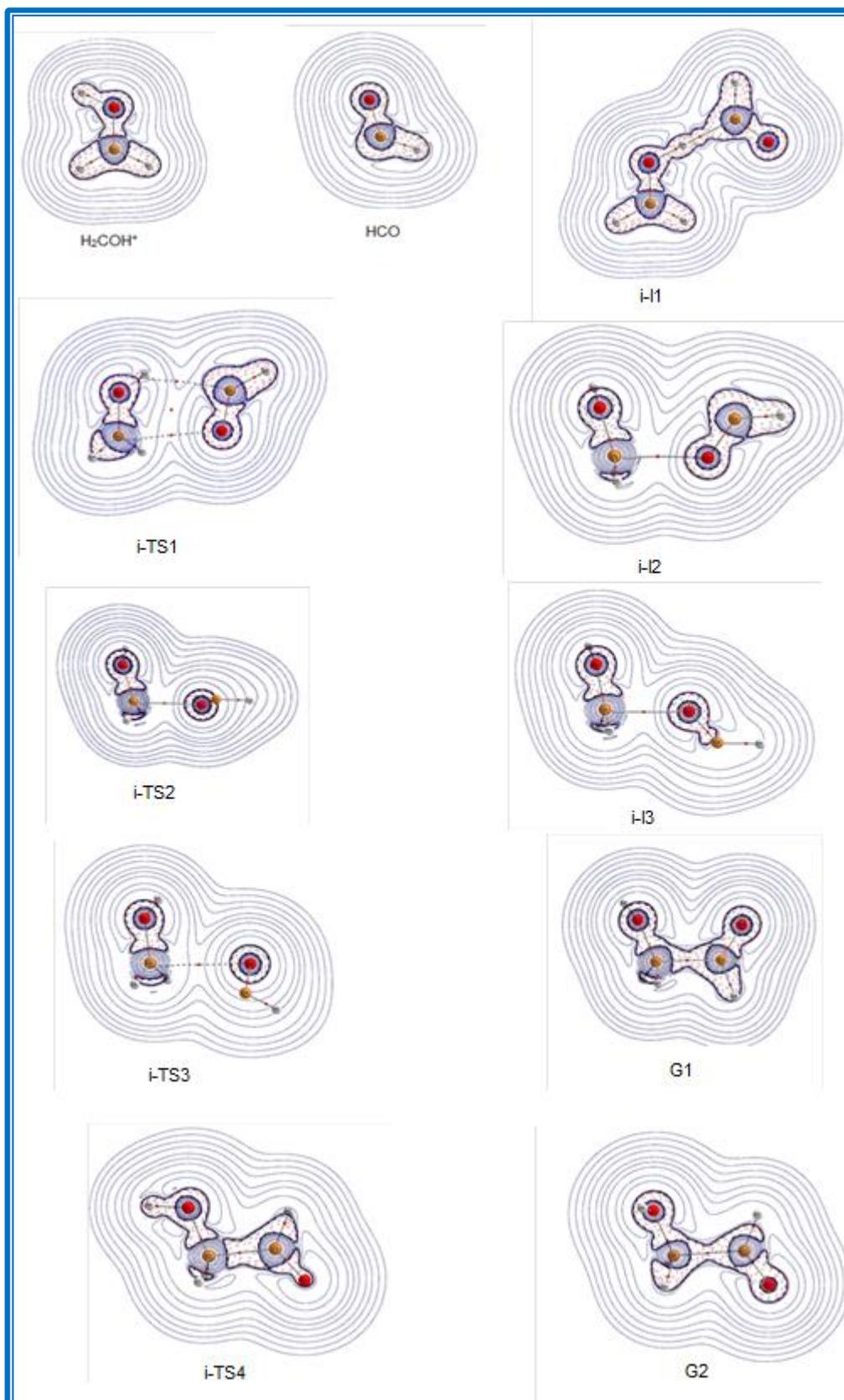
En el reactivo  $\text{HCO}$ , el enlace C-H tienen un claro carácter covalente mientras que el C-O tiene carácter covalente, pero con cierto grado de interacción de capa cerrada (la laplaciana es positiva y el cociente  $|V(r)|/G(r)$  no llega a dos).

El intermedio i-I1 es un complejo ión-molécula que se forma por la interacción directa de los reactivos. Las interacciones son todas de carácter covalente, con la excepción del enlace C4-O3 que mantienen el mismo carácter que en el reactivo  $\text{HCO}$ . En el estado de transición i-TS1, se puede ver que el enlace anterior C4-O3 que corresponde ahora con el C2-O7 se debilita (disminuye su densidad electrónica) y como puede verse ahora es una interacción de capa cerrada y aparece otra interacción de capa cerrada entre C2-O7. Este estado de transición evoluciona hacia el intermedio i-I2 donde tenemos un complejo unido por el enlace C3-O1, con claro carácter de interacción de capa cerrada. El estado de transición i-TS2 corresponde a una rotación sobre el enlace anterior y nos conduce al intermedio i-I3, las características de los enlaces son muy similares para los intermedios i-I2, i-I3 y el estado de transición i-TS2. Esto concuerda con que los tres están muy próximos en energía (ver Figura 4.7). Desde el isómero i-I3 se obtiene glicolaldehído ionizado 1 pasando por el estado de transición i-TS3, en este estado como puede verse la densidad del enlace C-O va disminuyendo (enlace O3-C2), pero aún no se ha formado el enlace C-C que aparece en el producto. El glicolaldehído 1 se isomeriza al glicolaldehído dos a través del estado de transición i-TS4, este proceso es una simple rotación entorno las enlace C-C. Como puede verse en la Tabla 4.6 y en la Figura 4.10 en las tres especies todos los enlaces tienen las mismas características. Todos son claramente covalentes excepto el enlace O4-C3 que corresponde al grupo hidroxilo que presenta una interacción intermedia.

Especies	Bond	$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho(r)$	$ V(r) /G(r)$	H(r)
<b>HCO</b>	C2-O1	0,4473	0,2531	1,9268	-0,8008
	C2-H3	0,2649	-0,9808	9,4635	-0,2780
<b>i-I1</b>	O2-C1	0,3888	-0,1806	2,0730	-0,6634
	C4-H8	0,0763	-0,0527	2,5411	-0,0375
	C4-O3	0,4549	0,3104	1,9135	-0,8195
	C1-H5	0,3048	-1,3184	17,5338	-0,0351
	C1-H6	0,3024	-1,2888	16,2385	-0,3448
	H7-C4	0,2719	-1,0662	11,7623	-0,2938
	H8-O2	0,2465	-1,2755	6,1836	-0,3951
<b>i-TS1</b>	O1-C2	0,3694	-0,1932	2,0848	-0,6181
	H3-C2	0,3069	-1,3293	16,4581	-0,3553
	H4-C2	0,3074	-1,3426	17,8073	-0,3569
	O1-H5	0,3395	-2,5985	13,6636	-0,7053
	H5-C6	0,0149	0,0367	0,9264	0,0006
	C2-O7	0,0127	0,0460	0,7948	0,0020
	C6-O7	0,4536	0,3137	0,3508	-0,8157
	C6-H8	0,2747	-1,0890	12,0707	-0,2993
<b>i-I2</b>	C1-O2	0,3582	-0,2954	2,1423	-0,5929
	O3-C1	0,0409	0,1084	1,0471	-0,0013
	O3-C4	0,4431	0,2762	1,9196	-0,7897
	H5-C1	0,3079	-1,3291	15,8722	-0,3562
	C1-H6	0,3109	-1,3632	17,2058	-0,3632
	H7-O2	0,3539	-2,7255	13,9828	-0,7382
	H8-C4	0,2774	-1,1122	12,4846	-0,3046
<b>i-TS2</b>	C1-O2	0,3599	-0,3063	2,1472	-0,5968
	C1-O3	0,0412	0,1094	1,0486	-0,0014
	O3-C4	0,4396	0,2518	1,9254	-0,7814
	H5-C1	0,3108	-1,3603	17,1556	-0,3625
	H6-C1	0,3087	-1,3376	16,2735	-0,3578
	O2-H7	0,3534	-2,7238	14,0646	-0,7374
	C4-H8	0,2772	-1,1073	12,3785	-0,3035
<b>i-I3</b>	C1-O2	0,3616	-0,3039	2,1448	-0,6007
	O3-C1	0,0409	0,1098	1,0450	-0,0013
	C4-O3	0,4393	0,2576	1,9238	-0,7807
	H8-C4	0,2772	-1,1076	12,3775	-0,3036
	H5-O2	0,3532	-2,2725	14,1071	-0,7376
	C1-H6	0,3105	-1,3580	17,0747	-0,3620
	H7-C1	0,3082	-1,3310	15,9256	-0,3566
<b>i-TS3</b>	C2-O1	0,3738	-0,2105	2,0913	-0,6289
	O3-C2	0,0145	0,0550	0,8268	0,0020
	C4-O3	0,4402	0,1936	1,9419	-0,7844
	O1-H5	0,3471	-2,7047	14,9426	-0,7284
	H6-C2	0,3088	-1,3642	19,2155	-0,3609
	H7-C2	0,3078	-1,3467	18,0223	-0,3577
	H8-C4	0,2739	-1,0692	11,4820	-0,2955

<b>G1</b>	C2-O1	0,3220	-0,4511	2,2863	-0,5067
	C3-C2	0,1286	-0,0752	2,4678	-0,0590
	C3-O4	0,4694	0,3331	1,9115	-0,8576
	H5-C3	0,2797	-1,1405	13,6282	-0,3096
	H6-C2	0,2949	-1,1984	11,6581	-0,3306
	C2-H7	0,2982	-1,2316	12,4918	-0,3372
<b>i-TS4</b>	C2-O1	0,3083	-0,7231	2,6444	-0,4613
	C3-C2	0,1831	-0,3050	3,4450	0,1290
	O4-C3	0,4535	0,2078	1,9404	-0,8193
	C3-H5	0,2740	-1,1192	14,4668	-0,3022
	H6-C2	0,2865	-1,1327	10,8986	-0,3150
	H7-C2	0,2976	-1,2166	12,1373	-0,3342
	O1-H8	0,3517	-2,6607	12,2961	-0,7298
<b>G2</b>	C2-O1	0,3125	-0,4595	2,3105	-0,4848
	C3-C2	0,1397	-0,1151	2,6986	-0,0700
	O4-C3	0,4656	0,2845	1,9227	-0,8489
	C3-H5	0,2823	-1,1636	14,2591	-0,3146
	H6-C2	0,2949	-1,2072	12,1410	-0,3316
	H7-C2	0,3019	-1,2542	12,6036	-0,3431
	O1-H8	0,3575	-2,7272	13,2323	-0,7425

**Tabla 4.6:** Propiedades de la densidad electrónica electrónica (en unidades atómicas) en los puntos críticos de enlace para los diferentes reactivos, productos e intermedios y estados de transición de la reacción  $\text{HCO} + \text{H}_2\text{COH}^+$ . La densidad de carga electrónica  $\rho(r)$ , la laplaciana de la densidad de carga  $\nabla^2 \rho(r)$ , la relación entre la densidad de energía potencial  $V(r)$  y la forma de Lagrange de la densidad de energía cinética  $G(r)$ , y la densidad de energía total  $H(r)$ .



**Figura 4.10:** Mapa de contorno de la distribución de la de la laplaciana de la densidad electrónica. Las líneas rojas discontinuas indican regiones donde  $\nabla^2\rho(r) < 0$  y las líneas continuas moradas zonas donde  $\nabla^2\rho(r) > 0$ . Los pequeños puntos rojos representan los puntos críticos de enlace.



## **5. CONCLUSIONES**



Se ha realizado un estudio teórico de diferentes vías de síntesis del glicolaldehído en el medio interestelar. La viabilidad de estas reacciones se ha explicado a partir del análisis de sus respectivas superficies de energía potencial. De los resultados expuestos a lo largo del trabajo podemos extraer las siguientes conclusiones.

1. Para la reacción " $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$ " se ha realizado un estudio sistemático a diferentes niveles de cálculo que nos permite concluir que el nivel de cálculo B3LYP/aug-cc-pVTZ resulta adecuado para analizar este tipo de sistemas.
2. El análisis de la superficie de energía potencial para la reacción " $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{COH}^+$ " en fase gas muestra que, aunque termodinámicamente sea viable obtener glicolaldehído protonado, los caminos de reacción encontrados presentan una elevada barrera de activación que los hace inviables en las condiciones del medio interestelar.
3. Para la reacción " $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$ " en fase gas, la formación de glicolaldehído es el proceso más favorable termodinámicamente, pero su formación implica una barrera neta de activación muy elevada y por tanto no será viable en el medio interestelar.
4. Cuando se analiza la reacción " $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$ " en la superficie de los hielos se ve que se produce una disminución de la barrera de activación, pero sigue siendo muy alta para que la reacción ocurra.
5. A partir de la reacción " $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{HCO}$ " puede formarse glicolaldehído ionizado pues el proceso global es exotérmico y no presenta una barrera neta de activación. Sin embargo para que la formación sea efectiva ha de encontrarse un entorno con una densidad relativamente elevada.
6. El análisis de la variación de la densidad electrónica a lo largo de los puntos estacionarios de las superficies de energía potencial de las reacciones estudiadas nos proporciona información de cómo se van formando y rompiendo los enlaces en el transcurso de las mismas.



## **6. BIBLIOGRAFÍA**



- Atacama Large Millimeter/submillimeter Array (<http://www.almaobservatory.org>)
- Bader, R.F.W. 1990, *Atoms in Molecules*. Oxford University Press, Oxford.
- Barlett, R. J. 1989, *J. Phys. Chem.* , 93, 1697.
- Becke, A. D. 1993, *J. Chem. Phys.* , 98, 5648.
- Beltrán, M.T., Codella, C., Viti, S., Neri, R. & Cesaroni, R. 2009, *ApJ*, 690, L93.
- Bennett, C.J. & Kaiser, R.I. 2007, *ApJ*, 661, 899.
- Bertrán, J., Branchandell, V., Moreno, M., & Sodupe, M. 2000, *Química Cuántica: fundamentos y Aplicaciones Computacionales*. Ed. Síntesis.
- Binkley, J. S., Pople, J. A. & Hehre, W. J. 1980, *J. Am. Chem. Soc.* , 102, 939.
- Bouchous, G., Penaud-Berruyer, F. & Bertrand, W. 2001, *Eur. J. Mass. Spectrom.*, 7, 351
- Breslow, R. 1959, *Tetrahedron Lett.*, 1, 22.
- Ceccarelli, C., Loinard, L., Castets, A., Faure, A., & Lefloch, B. 2000, *A&A*, 362, 1122.
- Charnley, S.B., & Rodgers, S.D. 2005, *IAU Symp. 231, Astrochemistry: Recent Successes and Current Challenges*, ed. Lis, D.C., Bake, G.A. & Herbst, E. (Cambridge: Cambridge Univ. Press) 237.
- Cooper, G. W., Onwo, W., & Cronin, J.R. 1992, *Geochim Cosmochim Acta*, 56, 4109.
- Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G. & Barone, V. 2003, *J. Comp. Chem.*, 24, 669
- Cronin, J.R., & Pizzarello, S. 1997, *Science*, 275, 951.
- Engel, M. H., & Macko, S. A. 1997, *Nature*, 389, 265.
- Fock, V. A. 1930, *Z. Phys.* 15, 126.
- Gonzalez, C., & Schlegel, H. B. 1989, *J. Chem. Phys.* , 90, 2154.
- Gonzalez, C., & Schlegel, H. B. 1990, *J. Chem. Phys.* , 94, 5523.
- Goumans, T.P.M., Wander, A., Catlow, C.R.A. & Brown, W.A. 2007, *MNRAS*, 382, 1829.
- Halfen, D.T., Apponi, A.J., Woolf, N., Polt, R. & Ziurys, L.M. 2006, *ApJ*, 639, 237.
- Hartree, D. R. 1928, *Proc. Cambridge Philos. Soc*, 24, 328.
- Herbst, E. 1995, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46, 27-53.
- Herbst, E. 2001, *Chem. Soc. Rev.*, 30, 168-176.
- Hohenberg, P. & Kohn, W. 1964, *Phys. Rev*, 136, B864.
- Hollis, J. M., Snyder, L. E., Suenram, R. D., & Lovas, F. J. 1980, *ApJ*, 241, 1001.
- Hollis, J.M., Lovas, F.J. & Jewell, P.R. 2000, *ApJ*, 540, L107.
- Hollis J.M., Pedelty J.A., Boboltz D.A., Liu S. -Y., Snyder L.E., Palmer P., Lovas F.J., & Jewell P.R. 2003a, *ApL*, 596, L235
- Hollis, J.M., Pedelty, J.A., Snyder, L.E., Jewell, P.R., Lovas, F.J., Palmer, P., & Liu, S. -Y. 2003b, *ApJ*, 588, 353.
- IUPAC 1997, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed.(the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, XML on-line corrected

- version: <http://goldbook.iupac.org> (2006) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.
- Jalbout, A.F., Abrell, L., Adamowicz, L., Polt, R., Apponi, A.J. & Ziurys, L.M. 2007, *Astrobiology*, 7, 433.
- Johari, G. 1976, *J. Chem. Phys.* 64, 3998.
- Jorgensen, J.K., Favre, C., Bisschop, S.E., Bourke, T.L., van Dishoeck, E.F. & Schmalzl, M. 2012, *ApJ*, 757, L4.
- Kendall, R. A., Dunning Jr., T. H. & Harrinson, R. J. 1992, *J. Chem. Phys.* , 96, 6796.
- Kohn, W. & Sham, L. J. 1965, *Phys. Rev.*, 140, A1133.
- Kuan, Y. -J., Wilson, T. L., Chamley, S. B., Ohishi, M., Huang, H. C., & Snyder, L. E. 1999, *BAAS*, 194, 942.
- Larralde, R., Robertson, M.P. & Miller, S.L. 1995, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 92, 8158.
- Leach, A. R. 2001, *Molecular Modelling. Principles and applications*, 2<sup>nd</sup> ed. Pearson Education Limited
- Levine, Ira N. 2001, *Química Cuántica*, 5<sup>a</sup> ed. Pearson Educación, S.A.
- Lewars, E. 2011, *Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 2<sup>nd</sup> ed.
- Lynch, B. J., Fast, P. L., Harris, M., and Truhlar, D. G. 2000, *J. Phys. Chem. A* 104, 4811-4815.
- Lynch, B.J. & Truhlar, D.G. 2001, *J. Phys. Chem. A*, 105, 2936.
- Löwdin, P. O. 1959, *Adv. chem. Phys.*, 2, 207.
- Ohishi, M., Ishikawa, S., Amano, T., Oka, H., Irvine, W.M., Dickens, J.E., Ziurys, L.M. & Apponi, A.J. 1996, *ApJ*, 471, L61.
- Ostlund, N. S., & Szabo, A.1982, *Modern Quantum Chemistry. Introduction To Advanced Electronic Structure Theory*. New York: McGraw-Hill Publishing Company.
- Pizzarello, S., & Cronin, J. R. 2000, *Geochim Cosmochim Acta*, 64, 329.
- Pople, J. A. & Nesbet, R. K. 1954, *J. Chem. Phys.* , 22, 571.
- Raghavachari, K., Trucks, G. W., Pople, J. A. & Head-Gordon, M. 1989, *Chem. Phys. Lett.*, 157, 479.
- Ricardo, A., Carrigan, M.A., Olcott, A.N. & Benner, S.A. 2004, *Science*, 303, 196.
- Roothaan, C. C. 1951, *J. Rew. Mod. Phys.* , 23, 69.
- Rubin, R.H., Swenson, G.W., Benson, R.C., Tigelaar, H.L., W.H., & Flygare, W.L. 1971, *ApJ*, 169, L39.
- Saebo, S., Radom, L. & Schaefer III, H.F. 1983, *J. Chem. Phys.*, 78, 845.
- Sephton, M. A. 2003, *An introduction to astrobiology (Vol. 4)*. (I. Gilmour, & M. A. Sephton, Eds.) Cambridge, UK: Cambridge University Press.

- Snyder, L.E., Buhl, D., Zuckerman, B. & Palmer, P. 1969, Phys. Rev. Lett., 22, 679.
- Snyder, L. E., Lovas, F. J., Hollins, J. M. Friedel, D. N., Jewell, P. R., Remijan, A., et al. 2005, The Astrophysical Journal, 619, 914-930.
- Sorrell, W.H. 2001, ApJ, 555, L129.
- Teller, D. & Peterson, K. A. 1998, J. Chem. Phys., 108, 154.
- Watson, W.D. 1976, Rev. of Modern Phys., 48 (4), 513-552.
- Woods, P.M., Kelli, G. Viti, S., Slater, B., Brown, W.A., Puletti, F., Burke, D.J. & Raza, Z. 2012, ApJ, 750, 19.
- Woon, D. E., & Dunning Jr, T. H. 1995, J. Chem. Phys. , 103, 4572.
- Woon, D.E. 2002, ApJ, 569, 541.
- Zhao, Y., & Truhlar, D.G. 2008, Theor. Chem. Account., 120, 215.



## **7. LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS**



## Listado de Tablas:

Tabla	Descripción Tabla	Página
Tabla 1.1	Moléculas detectadas en el medio interestelar y circunestelar. Incluye distintos isómeros (e.g. HCN y HNC) aunque no distintos isótopomeros (e.g. H <sub>2</sub> O y HDO). La tabla ha sido construida a partir de la información recogida en Cologne Database for Molecular Spectroscopy ( <a href="http://www.ph1.uni-koeln.de/cdms/">http://www.ph1.uni-koeln.de/cdms/</a> ) y The Astrochymist ( <a href="http://www.astrochymist.org/">http://www.astrochymist.org/</a> )	5
Tabla 1.2	Elementos más abundantes (%) implicados en la Biología y Astrobiología	11
Tabla 3.1	Características de los principales métodos de la Química Computacional	23
Tabla 4.1	Energías relativas respecto a los reactivos (kcal/mol), para la reacción entre H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> CO a nivel MP2/aug-cc-pVTZ y CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.	53
Tabla 4.2	Comparación de energías relativas respecto a los reactivos (kcal/mol), para la reacción entre H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> CO a los niveles de cálculo empleados.	54
Tabla 4.3	Energías relativas respecto a los reactivos (kcal/mol), para la reacción entre H <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub> CO en fase gas y en la superficie de los hielos. Calculadas a nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ	57
Tabla 4.4	Propiedades de la densidad electrónica (en unidades atómicas) en los puntos críticos de enlace para los diferentes reactivos, productos e intermedios y estados de transición de la reacción H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> CO: La densidad de carga electrónica $\rho(r)$ , la laplaciana de la densidad de carga $\nabla^2 \rho(r)$ , la relación entre la densidad de energía potencial $V(r)$ y la forma de Lagrange de la densidad de energía cinética $G(r)$ , y la densidad de energía total $H(r)$ .	65
Tabla 4.5	Propiedades de la densidad electrónica (en unidades atómicas) en los puntos críticos de enlace para los diferentes reactivos, productos e intermedios y estados de transición de la reacción H <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub> CO: La densidad de carga electrónica $\rho(r)$ , la laplaciana de la densidad de carga $\nabla^2 \rho(r)$ , la relación entre la densidad de energía potencial $V(r)$ y la forma de Lagrange de la densidad de energía cinética $G(r)$ , y la densidad de energía total $H(r)$ .	68
Tabla 4.6	Propiedades de la densidad electrónica electrónica (en unidades atómicas) en los puntos críticos de enlace para los diferentes reactivos, productos e intermedios y estados de transición de la reacción HCO + H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup> . La densidad de carga electrónica $\rho(r)$ , la laplaciana de la densidad de carga $\nabla^2 \rho(r)$ , la relación entre la densidad de energía potencial $V(r)$ y la forma de Lagrange de la densidad de energía cinética $G(r)$ , y la densidad de energía total $H(r)$ .	72

## Listado de figuras:

<b>Figura</b>	<b>Descripción Figura</b>	<b>Página</b>
Figura 1.1	Centro galáctico y la nube Sagittarius B2	7
Figura 1.2	Teorías del origen de la vida	10
Figura 4.1	Conformaciones del glicolaldehído protonado. Geometría y energía relativa	48
Figura 4.2	Perfil de energía, en kcal/mol, para la reacción entre $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$ a nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ. La energía de vibración en el punto cero (ZPVE) está incluida.	49
Figura 4.3	Perfil de energía, en kcal/mol, para la reacción entre $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$ a nivel M06-2X/aug-cc-pVTZ. ZPVE está incluido en las energías	51
Figura 4.4	Perfil de energía, en kcal/mol, para la reacción entre $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{CO}$ a nivel MPW1K/aug-cc-pVTZ. ZPVE está incluido en las energías	52
Figura 4.5	Perfil de energía, en Kcal/mol, para la reacción entre $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{CO}$ a nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ. ZPVE está incluido en las energías	55
Figura 4.6	Conformaciones del glicolaldehído ionizado. Geometría y energía relativa	59
Figura 4.7	Perfil de energía, en Kcal/mol, para la reacción entre $\text{H}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{CO}$ a nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ. ZPVE está incluido en las energías	61
Figura 4.8	Mapa de contorno de la distribución de la de la laplaciana de la densidad electrónica. Las líneas rojas discontinuas indican regiones donde $\nabla^2\rho(r) < 0$ y las líneas continuas moradas zonas donde $\nabla^2\rho(r) > 0$ . Los pequeños puntos rojos representan los puntos críticos de enlace.	64
Figura 4.9	Mapa de contorno de la distribución de la de la laplaciana de la densidad electrónica. Las líneas rojas discontinuas indican regiones donde $\nabla^2\rho(r) < 0$ y las líneas continuas moradas zonas donde $\nabla^2\rho(r) > 0$ . Los pequeños puntos rojos representan los puntos críticos de enlace.	69
Figura 4.10	Mapa de contorno de la distribución de la de la laplaciana de la densidad electrónica. Las líneas rojas discontinuas indican regiones donde $\nabla^2\rho(r) < 0$ y las líneas continuas moradas zonas donde $\nabla^2\rho(r) > 0$ . Los pequeños puntos rojos representan los puntos críticos de enlace.	73