

El rol fundamental de los métodos *ab initio* en Astroquímica

María Luisa Senent

Resumen: Los cálculos *ab initio* de alto nivel representan una herramienta fundamental y a veces insustituible de interpretación de las observaciones astrofísicas para detección de moléculas. En los últimos treinta años, se han detectado más de 150 especies moleculares de tamaños que van desde diatómicas a grandes fullerenos e hidrocarburos policíclicos aromáticos. Estas especies, cuyo número se espera aumentar con los nuevos instrumentos de observación, son auténticas sondas de las condiciones físico-químicas de las fuentes. Se describen cuatro campos de aplicación de los cálculos *ab initio* a la astroquímica para sistemas en fase gas.

Palabras clave: *ab initio*, astroquímica, espectroscopia, colisiones, medio interestelar.

Abstract: High level *ab initio* calculations represent basic and unique tools for the interpretation of astrophysical observations concerning molecular detection. During the last thirty years, more than 150 different species have been detected. Their properties and size varies from diatomics to large fullerenes and polycycle hydrocarbons. The detected species, which number is expected to augment with the new observatories, let us predict the chemical-physics conditions of the sources. Four lines of application of gas phase *ab initio* calculations to astrochemical problems are described.

Keywords: *ab initio*, astrochemistry, spectroscopy, collision, interstellar medium.

Introducción

La escalada de los recursos computacionales ha encauzado a los cálculos mecano-cuánticos *ab initio*, desarrollados para el estudio teórico de las estructuras polielectrónicas, a convertirse en herramientas muy eficaces y en ocasiones insustituibles de la investigación de los sistemas físico-químicos que contienen especies moleculares. Los cálculos permiten predecir con razonable precisión estructuras estables y propiedades y procesos moleculares, evaluar e interpretar datos experimentales, e incluso direccionar la investigación experimental. En el caso de sistemas poco estables o procesos difícilmente reproducibles a nivel laboratorio, los datos teóricos son las únicas fuentes de información de las que se dispone.

Las nubes interestelares o circunestelares en sus sucesivos estados de evolución representan sistemas óptimos de aplicación de los métodos *ab initio* de alto nivel, ya que son fuentes inagotables de especies moleculares nuevas que se forman o existen a muy bajas presiones y temperaturas y se pueden tratar como moléculas aisladas. En estos ambientes, las moléculas en fase gas, que representan para los astrofísicos verdaderas sondas de las propiedades físico-químicas de las fuentes,^[1-2] coexisten e interaccionan con partículas de polvo. Su localización constituye una línea de investigación básica de la astrofísica. En los últimos treinta años, se han detectado más de 150 especies distintas cuya gama de dimensiones varía desde las diatómicas hasta los grandes Fullerenos e Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAH) de más de 50 carbonos. En los próximos años, se espera que los nuevos

observatorios Herschel y ALMA^[3] permitan engrosar ostensiblemente este catálogo.

En la actualidad, se están empleando exitosamente métodos teóricos *ab initio* o DFT (teoría del funcional de la densidad) para el estudio de sistemas condensados y para determinar efectos de interacción entre fases. Hay métodos y programas comerciales que permiten estudiar la estructura electrónica imponiendo condiciones de periodicidad o simular efectos del disolvente o del entorno.^[4] Sin embargo, son los experimentos en fase gaseosa los que se pueden reproducir con una mayor precisión con métodos *ab initio*, inicialmente desarrollados para el tratamiento de moléculas aisladas. En esto radica que la astroquímica sea tan atractiva para los químicos teóricos que trabajan en fase gas. Las fuentes astrofísicas plantean problemas nuevos que hay que abordar con cálculos de muy alto nivel para predecir con mucha precisión propiedades moleculares en distintos estados electrónicos, así como estudiar su reactividad y procesos de formación. En ocasiones, se plantean problemas cuya solución implica desarrollar nuevas metodologías y estrategias no estandarizadas. Hay muchos sistemas que no se pueden resolver utilizando los paquetes comerciales como "cajas negras".

Desde los años 90, y como consecuencia de la aprobación por parte de la Agencia Espacial Europea y la NASA de los proyectos de los nuevos observatorios Herschel y ALMA, se inician una serie de acciones para involucrar a los químico-físicos en la preparación científica de dichas misiones. Es de esperar que ambos proyectos para observación en el infrarrojo lejano y radioastronomía sean frontalmente eficaces para investigación, en astrofísica molecular. Precedentes de iniciativas interdisciplinares existían ya en otros países como Francia, donde la presencia de químicos teóricos y experimentales en los observatorios es una práctica común. Se pueden citar muchos ejemplos de acciones interdisciplinares y reuniones internacionales (ej: Marie Curie actions "Molecular Universe" and "Quassar"^[5]). Este año 2009, Año Internacional de la Astronomía^[6] ha sido proclive a este tipo de acciones. El Congreso de la IUPAC celebrado en Glasgow durante el mes de Agosto,^[7] ha dedicado una sesión especial a la astroquímica; nuestro grupo ha organizado una reunión en Granada, con un marcado acento teórico, a la que han asistido investigadores de muchos países.^[8]



M. L. Senent

Departamento de Astrofísica Molecular e Infrarrojo,
Instituto de Estructura de la Materia, C.S.I.C.
Serrano 121, Madrid 28006
C-e: Senent@iem.cfmac.csic.es

Recibido: 28/09/2009. Aceptado: 14/10/2009.

En este artículo, se comentan de forma somera varias líneas de aplicación de los métodos *ab initio* a sistemas en fase gas hábiles para aportar datos a los modelos astrofísicos concebidos para la interpretación de las observaciones. Los métodos que se pueden clasificar en mono o multiconfiguracionales, suelen estar estandarizados en programas comerciales (Gaussian, Molcas, Molpro, Acces, Dalton,..), algunos de ellos muy populares.^[9] Estos códigos para computación presentan muchas opciones comunes, pero están enfocados hacia distintas aplicaciones y usuarios. De forma muy general, se puede decir que los formalismos *ab initio* sirven básicamente para determinar las energías electrónicas y las superficies de energía potencial de distintos estados electrónicos, dentro de la aproximación adiabática. En contraposición de los llamados métodos semi-empíricos, se definen como *ab initio* ("desde el principio") a los que no recurren a datos experimentales parametrizados para simplificar el cálculo. Se diferencian y definen entre ellos por las correcciones de alto nivel del error de correlación electrónica implícito en la aproximación de Hartree-Fock. Para información concreta sobre metodología se pueden visitar las páginas de bibliografía de las web de los programas,^[9] en las que se citan muchos trabajos teóricos previos.

En astroquímica, los métodos teóricos tienen muchas aplicaciones como son por ejemplo: a) la caracterización de estructuras moleculares (estables o estados de transición) de especies nuevas; b) la caracterización de propiedades espectroscópicas observables; c) la determinación de coeficientes de excitación en colisiones no reactivas; d) la determinación de entalpías de formación y de propiedades termodinámicas; e) el estudio de los procesos de formación y determinación de constantes de reacción a una gama muy amplia de temperaturas comprendidas entre 10 y 3000K.

Para muchas de estas aplicaciones, la determinación de observables a partir de las energías electrónicas y de las superficies de potencial requiere un tratamiento posterior que puede no estar estandarizado. Se necesitan expertos en métodos matemáticos y programación. Un tema muy importante a discutir es el campo de validez de los resultados y la capacidad del cálculo para resolver ciertos problemas en relación a la experimentación.

Estructuras moleculares: cadenas carbonadas y moléculas prebióticas

Se consideran moléculas de relevancia astrofísica a las especies detectadas, y a muchas otras, que teniendo en cuenta las características químicas de las fuentes, se cree que pueden llegar a detectarse o a jugar un papel importante en la reactividad. Fundamentalmente, son compuestos de H, C, O, y N, que representan junto a los primeros gases nobles, los elementos cosmológicamente más abundantes, aunque también hay compuestos de S, Si, P, F, Cl, Al, Na y Mg. Las características químicas de las fuentes se definen a partir de las moléculas más abundantes y bien definidas.^[10-13]

Muchas de las especies no detectadas astrofísicamente, tampoco se han detectado a nivel laboratorio. Algunas observadas en experimentos, están deficientemente caracterizadas, ya que son inestables, de vida media muy corta o difícilmente observables. A veces, distintas técnicas experimentales producen resultados divergentes e inciertos. En todas estas situa-

ciones, los cálculos *ab initio* son herramientas insustituibles para la astroquímica y para la caracterización de las moléculas que se tiene que iniciar definiendo la estructura. Una vez obtenida, la determinación de las constantes rotacionales de equilibrio, la propiedad más importante para radioastronomía, es inmediata.

La búsqueda de geometrías mediante métodos *ab initio* y DFT es la aplicación más democratizada de los cálculos mecano-cuánticos moleculares, porque es muy precisa y competitiva respecto a las técnicas experimentales, y además, porque los "programas comerciales *ab initio*" contienen generalmente algoritmos estandarizados de fácil aplicación. La serie de programas *Gaussian*^[13b] ha contribuido decisivamente a esta difusión. Lo que hace tan precisos estos cálculos, es el hecho de que las geometrías optimizadas se obtengan directamente a partir del gradiente de la energía electrónica, es decir de la derivada primera respecto a las coordenadas internas moleculares. Aunque es cierto que, para muchas especies, la espectroscopia de microondas "tiene las de ganar" en la determinación de constantes rotacionales, los formalismos teóricos, se están refinando asombrosamente.^[14]

Para muchos métodos *ab initio*, no para todos, los cálculos analíticos de gradientes están estandarizados y son computacionalmente muy eficientes. Es el caso de los muy difundidos métodos Möller-Plesset o de algunos funcionales de la densidad.^[9] Sin embargo, para muchos métodos *ab initio* como son los más sofisticados, o sólo se dispone de gradientes numéricos muy poco eficientes, o no existen derivadas programadas. En estos casos, determinar la geometría no es una cosa tan obvia. Una vía aplicable a especies relativamente pequeñas, consiste en determinar una superficie de potencial local entorno a un mínimo aproximado, ajustarla y minimizarla. En estados electrónicos excitados, esta vía es muy eficaz.^[15]

Para muchas especies nuevas, cuya descripción cualitativa requiere métodos multiconfiguracionales de alto nivel (por ejemplo los muy populares MRCI o CASPT2^[9]), la búsqueda de geometrías no es inmediata. Su inestabilidad, que dificulta su detección y caracterización experimental, se manifiesta a la hora de "calcularlas". En algunas especies, como ocurre con el C₄^[16] que hemos estudiado exhaustivamente, se presentan muchos problemas de inconsistencia en las funciones de onda de difícil solución. En estos casos, los cálculos no convergen hacia soluciones numéricamente coherentes.

Durante estos últimos años hemos venido investigando sobre cadenas carbonadas pequeñas,^[15-18] neutras y aniónicas, hidrocarbonadas^[19] o combinadas con heteroátomos,^[20-21] y en moléculas no-rígidas prebióticas como el glicolaldehído,^[22] la glicina,^[23] el aminopropenitrilo,^[24] el etil-metil-eter,^[25] el formato de metilo,^[26] el ácido acético^[27] y el alcohol etílico.^[28] Esta última molécula es asombrosamente abundante en muchas fuentes astrofísicas. La flexibilidad del átomo de carbono para formar estructuras muy diversas da lugar a muchas especies distintas, algunas de gran tamaño como los grandes fullerenos o los grandes PAH. Por este motivo, la química del carbono es tan relevante para la astroquímica, para la nanociencia y nanotecnología^[29] (Figura 1). Las cadenas carbonadas más largas se han propuesto responsables de las bandas difusas interestelares (DIBs).^[30]

En las nubes circunestelares de estrellas evolucionadas ricas en carbono hay abundancia de cadenas carbonadas, mientras que en las ricas en oxígeno, es más fácil encontrar

El rol fundamental de los métodos *ab initio* en astroquímica.

agua, hidróxidos u óxidos metálicos.^[31] Son las cadenas carbonadas más pequeñas tipo C_n ($n < 10$) las más indocumentadas, lo que dificulta su detección.^[32] Sin embargo, y al igual que ocurre con otras especies astrofísicas tipo C_nH , C_nSi , o HC_nN son muy atractivos desde el punto de vista del cálculo por su complejidad teórica y porque su tamaño permite emplear sofisticados niveles de cálculo *ab initio* mono- (por ejemplo, los métodos CC (coupled-cluster^[9]) o multiconfiguracionales (MRCI, CASPT2^[9],...), y abordar aspectos y propiedades intrincadas. Los recursos computacionales que para los grandes sistemas fuerzan métodos más "light", permiten mucha maniobrabilidad.



Figura 1. Fullerenos y PAHs.

Las cadenas cortas se han observado como especies aisladas relativamente estables en muchas fuentes, aunque también se las tiene en cuenta como posibles intermediarios químicos de reacciones en fase gas y como "building blocks" de PAHs y fulereno.^[33,34] La puesta en órbita del *Infrared Space Observatory* (1995–1998), ha permitido detectar cadenas lineales de momento dipolar nulo opacas a la radioastronomía, a través de los modos de flexión de gran amplitud. De esta manera, se han detectado recientemente en fuentes ricas en carbono, las especies neutras C_3 ,^[35] la cadena más abundante, o el C_5 ,^[36] que coexisten junto a muchas especies también visibles a otras técnicas como los cianoacetilenos.^[37] Los observatorios del IRAM (Instituto de Radioastronomía Milimétrica) también han facilitado la localización de muchas especies. Recientemente, se ha despertado un interés muy grande por los aniones en la comunidad astrofísica como consecuencia de la detección del C_6H^- ^[38] y la localización posterior de C_3N^- ^[39] o C_4H^- .^[40] Los aniones lineales, cuya existencia en fuentes se ha discutido largamente,^[41] se estabilizan notablemente con la captación de un electrón.^[19] El cálculo de aniones es más complicado que el de las especies neutras por la difusión y deslocalización de la carga adicional en la molécula.

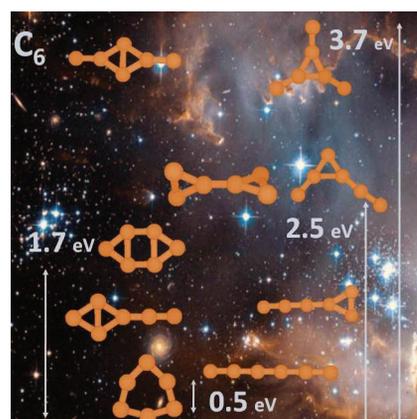


Figura 2. Los isómeros del C_6

Todas las cadenas presentan muchos isómeros.^[15,17,20] En la Fig.2 se representan las energías relativas de los diferentes isómeros del C_6 .^[15] La presencia de un heteroátomo acrecienta el número de posibilidades.^[20] Cuando las geometrías son relativamente estables, sus estados electrónicos están distanciados y no hay degeneración orbital, las estructuras de mínima energía y las constantes rotacionales de equilibrio se pueden calcular con precisión con los métodos monoconfiguracionales estandarizados. En estos casos, los métodos menos sofisticados pueden producir resultados aceptables tanto cualitativa como cuantitativamente. Sin embargo, para los isómeros menos estables o aquellos que presentan degeneración orbital o gran densidad de estados electrónicos junto al estado fundamental, lo cual es común en especies altamente insaturadas, se necesitan métodos multi-configuracionales e investigadores con paciencia.

En general, las cadenas carbonadas neutras son muy dependientes de la correlación electrónica estática y dinámica y se observan muchos problemas de degeneración orbital. En las cadenas impares como C_5 , la estructura prominentemente estable es un singlete lineal. En las cadenas pares, dos isómeros un triplete lineal y otro singlete cíclico compiten por ser el favorito, sin que experimentalmente sea posible decidirse por uno u otro. El efecto de la correlación es evidente. La energía relativa en el C_6 ^[15] es función de la correlación dinámica mientras que en el C_4 ^[16] depende de la estática.

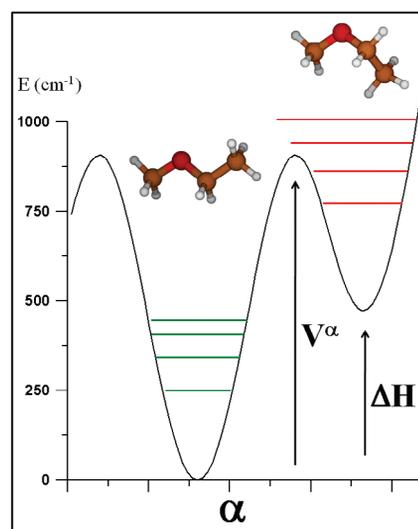


Figura 3. Los dos conformeros del etil-metil-eter sobre la superficie de energía potencial.

Algunas moléculas prebióticas despiertan mucho interés en la comunidad astrofísica ya que su detección tiene mucho que ver con el problema de la aparición de la vida.^[42] Por este motivo la búsqueda en fuentes astrofísicas de moléculas complejas como la glicina, el primer aminoácido, o el glicolaldehído, el primer monosacárido, es continua. Desde el punto de vista del cálculo de estructuras son especies muy simples, monoconfiguracionales, que presentan estados fundamentales singletes y varios conformeros intertransformables (Figura 3). Su localización así como la evaluación de las barreras de potencial que las separan, son importantes para interpretar sus espectros, labor que ya no es tan inmediata. Presentan niveles que descansan en la zona del infrarrojo lejano y pueden estar poblados a muy bajas temperaturas.^[22–28] El próximo gran

proyecto de radioastronomía ALMA va a tener mucho que decir sobre estas especies.

Propiedades espectroscópicas

Las moléculas astrofísicas se pueden detectar a través de sus espectros de emisión y absorción en zonas espectrales muy diversas, comprendidas desde el UV hasta la zona sub-milimétrica. Las primeras moléculas catalogadas, CH, CN y CH⁺, se observaron mediante astronomía óptica. Hoy en día, las técnicas más difundidas son la radioastronomía y la espectroscopia en el infrarrojo lejano, aunque continúan empleándose los espectros electrónicos y el IR medio y cercano. Con estos últimos, las especies se detectan a través de sus modos vibracionales de elongación, mientras que con infrarrojo lejano, a través de los modos de torsión y flexión. La primera detección mediante radioastronomía fue la del máser del OH en 1963.^[43] El descubrimiento de la línea a 115 GHz del CO, la especie más abundante con momento dipolar permanente, ha permitido trazar mapas del medio interestelar.

Los métodos *ab initio*, dentro de los límites de aplicación de las sucesivas aproximaciones que entrañan, permiten determinar propiedades espectroscópicas observables a lo largo de todo el espectro electromagnético con una fiabilidad variable. Donde más tienen que decir es en sistemas que involucran a estados electrónicos excitados, especialmente cuando nos encontramos con intersecciones cónicas, efectos Renner-Teller o espín-órbita, etc., ya que en estos casos plantean muchas incógnitas difícilmente abordables experimentalmente. Sin embargo, hay que tener en cuenta que donde mejor *funcionan* es en los mínimos locales de las superficies de potencial del estado electrónico fundamental. Siempre y cuando, se cumpla la aproximación adiabática, es decir se puedan separar razonablemente los movimientos electrónicos y nucleares, es posible obtener posiciones de bandas de los espectros electrónicos y ro-vibracionales a partir de las superficies de energía de potencial de los distintos estados electrónicos de distintas multiplicidades de espín. También se pueden determinar propiedades ópticas y estructural fina.

Las transiciones electrónicas se obtienen directamente a partir de las energías de los mínimos de las superficies de potencial de los estados electrónicos^[15] (Figura 4). En pro-

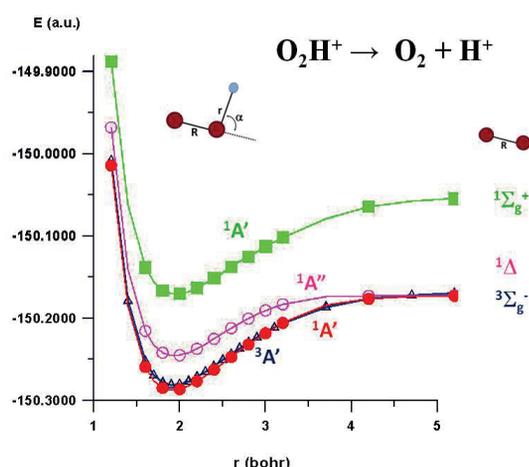


Figura 4. Disociación del O₂H⁺. Evolución de los primeros estados electrónicos.

blemas computacionalmente grandes, se simplifica determinando transiciones verticales empleando para los dos estados implicados la geometría del mínimo del estado fundamental. Para este último, las energías electrónicas y la consiguiente superficie se suelen poder calcular con una gran variabilidad de métodos *ab initio* cuya selección depende de los recursos computacionales disponibles. Para los sistemas que no presentan inestabilidad y degeneración orbital, los métodos "size consistent" coupled-cluster,^[9] se han vuelto muy populares por su precisión. Sin embargo, para sistemas con degeneración orbital o para estados electrónicos excitados hay que emplear métodos multiconfiguracionales.^[9]

En lo que se refiere a las propiedades ro-vibracionales, los cálculos de frecuencias armónicas están estandarizados en los paquetes comerciales para muchos métodos *ab initio*, no para todos.^[9] Estas frecuencias se calculan empleando el formalismo para coordenadas normales a partir de las derivadas segundas de las energías electrónicas respecto de las coordenadas moleculares. Por este motivo, son más sensibles a los errores que las geometrías que dependen del gradiente. Derivadas segundas analíticas están estandarizadas para pocos métodos. Desgraciadamente para otros, solo se dispone de derivadas numéricas en el mejor de los casos. Paulatinamente, se han venido añadiendo más opciones a los programas que ya permiten determinar anarmonicidades para algunas simetrías. Las propiedades espectroscópicas anarmónicas se determinan con teoría de perturbaciones de segundo orden adecuadas a moléculas semi-rígidas a partir de las derivadas terceras y cuartas de la energía. A pesar del nivel de éstas cuyo cálculo es muy delicado, la anarmonicidad es menos sensible al nivel de cálculo *ab initio* que la armonicidad.

Para muchas especies, los cálculos de espectros ro-vibracionales no están estandarizados y es necesario desarrollar códigos originales cuyos datos de entrada son las energías electrónicas y las superficies determinadas mediante cálculos *ab initio*. Los investigadores que nos interesamos por la espectroscopia teórica, solemos desarrollar nuestros propios códigos con vistas a afrontar cálculos de nuevas propiedades. Hay que destacar los trabajos en este sentido de Carter y Bowman,^[44] Per Jensen,^[45] Yurchenko,^[46] Lauvergnat,^[47] Carbonnière,^[48] McCoy,^[49] Cassam-Chenaï,^[50] Pérez-Bernal,^[51] Fernández, Felker y Makarewitz.^[52-53] Mis programas se llaman ENEDIM y FIT-ESPEC.^[54] ENEDIM es un programa "variacional" concebido para moléculas no-rígidas, con varios mínimos en la PES. Hemos empleado con éxito FIT-ESPEC, para estudiar las cadenas carbonadas lineales y demostrar la asignación de una banda observada a 102 cm⁻¹ con el ISO al C₅.^[17]

Hay muchas moléculas que no cumplen la aproximación adiabática en torno al estado electrónico fundamental,^[55] por lo que sus espectros rovibracionales presentan estructuras de bandas muy complejas. Es el caso, por ejemplo, de especies astrofísicas lineales C₂H, C₄H, C₆H en las que dos estados electrónicos dobles 2Σ y 2Π, están cuasi-degenerados (E(2Σ)-E(2Π) 8 cm⁻¹) y el estado 2Π se desdobra por efectos Renner-Teller y espín-órbita. Las frecuencias vibracionales se tienen que determinar considerando varias superficies de potencial que interaccionan. Actualmente, existen programas capaces de resolver problemas de esta índole en especies tri y tetraatómicas,^[56,57] y se están desarrollando programas muy sofisticados para tratar especies más grandes como el *l*-C₄H.

El rol fundamental de los métodos *ab initio* en astroquímica.

La carencia de programas imposibilita abordar muchos problemas. Por este motivo, durante el pasado mes de Mayo reunimos en el congreso *Granada 09* a expertos jóvenes en programación de software para espectroscopia molecular. Todos ellos eran autores de programas variacionales (para especies no-rígidas o semi-rígidas),^[44-47,51-54] o basados en Teoría de Perturbaciones,^[54] métodos auto-consistentes^[44,48,50] o Monte-Carlo.^[49] Se discutió el estado actual del tema así como la posibilidad de acciones de cara al futuro.

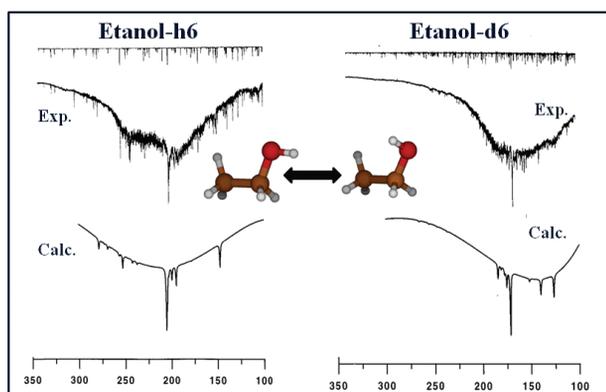


Figura 5. Espectro en el infrarrojo lejano del etanol.^[28]

Un tema muy discutido es la capacidad de los datos "*ab initio*" para competir con espectroscopia experimental. Es evidente, que las posiciones de las bandas espectrales suelen desviarse respecto a las observadas, a pesar de que los errores han disminuido sustancialmente al mejorar los recursos computacionales. Además, se podrían citar muchos ejemplos cuya precisión sorprende.^[55-57] Nuestra experiencia, amplia en el estudio de moléculas prebióticas acota el error alrededor de $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ para los modos de gran amplitud.

Los cálculos son de especial utilidad cuando hay deficiencia de datos experimentales como ocurre en muchos problemas que involucran estados electrónicos excitados. Pero además, representan una ayuda inestimable para asignar los espectros. La investigación que llamamos experimental tiene una parte instrumental y otra de interpretación que se suele servir de modelos relativamente intuitivos. En sistemas en que estos funcionan bien son muy eficaces, pero no lo son tanto si se presentan problemas inesperados. En estos casos los métodos *ab initio* son capaces de explicar, predecir, corroborar o reprobado con dureza las asignaciones. Gravísimos casos de error en la interpretación de los espectros de especies interestelares como el formato de metilo^[25] o el etil-metil-eter^[24] (Figura 5), se podrían haber evitado con unos cálculos competitivos.

Colisiones no-reactivas

La asignación de las líneas observadas con los radiotelescopios precisa conocer los parámetros espectroscópicos moleculares y los procesos de excitación inducidos en colisiones. La intensidad de las líneas depende de los parámetros de excitación rotacional en colisiones con las especies más abundantes (orto y para H_2 , He, H o H^+) en las condiciones físicas del medio interestelar. Estos procesos son importantes para la explicación de los máseres.

En los medios interestelar y circunestelar, los efectos colisionales pueden ser muy diversos dependiendo de las condi-

ciones físicas de los distintos ambientes (nubes difusas o densas, zonas circunestelares...). A bajas temperaturas, las colisiones inducen excitaciones de los niveles rotacionales y de los primeros niveles vibracionales de los modos de gran amplitud (Figura 6). A medida que aumenta la temperatura, se pueden excitar colisionalmente modos vibracionales de amplitud media y baja, o inducir excitaciones electrónicas de átomos e iones, transiciones de estructura fina y procesos de intercambio de carga.

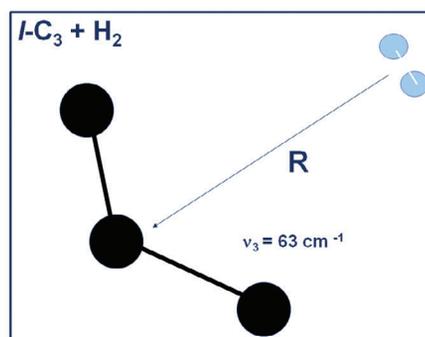


Figura 6. Colisión del hidrógeno molecular con C_3 cuyo modo de flexión de esta especie descansa a muy bajas frecuencias.

Las intensidades observadas de las líneas son consecuencia del balance de procesos radiativos y colisionales. La probabilidad de los primeros es función de los conocidos coeficientes de Einstein, mientras que la de los segundos de los coeficientes colisionales que se pueden determinar integrando secciones eficaces. Estas a su vez se determinan aplicando teoría cuántica para colisiones. Se trata de resolver el Hamiltoniano de interacción y las consecuentes ecuaciones Close-Coupling.^[61-62] Con este fin, se han desarrollado métodos numéricos adaptados que conllevan aproximaciones diversas (ej: *CS Coupled States*, *IOS Infinite Order Sudden approximations*^[63-64]). Son aplicables a sistemas a distintas temperaturas.

El cálculo *ab initio* de alto nivel es una herramienta insustituible para determinar las superficies de van-der-Walls del Hamiltoniano de interacción que depende de las coordenadas internas de las especies implicadas en la colisión y de las tres coordenadas que definen sus posiciones y orientaciones relativas.^[65] Determinar una superficie de estas características no es fácil, ya que el número de coordenadas independientes es grande. Hay que calcular la energía electrónica para muchas geometrías con métodos muy precisos capaces de describir la interacción intermolecular relativamente débil y luego ajustarlas a una función analítica. A bajas temperaturas, se pueden eliminar variables porque hay modos vibracionales que no se van a excitar. Como las energías de interacción son muy pequeñas, hay que asegurarse que los errores del ajuste de la superficie y de los cálculos *ab initio* sean racionalmente menores. Por este motivo, hay que añadir muchas correcciones de alto nivel (error de superposición de base, extrapolación de la base, correlación del core...), para corregir al máximo las superficies iniciales, que normalmente, se pueden determinar como métodos monoconfiguracionales *size-consistent* (ej: *RCCSDT*) cuando los sistemas son de capas cerradas. Se emplean bases extendidas añadiendo funciones de enlace para acelerar la convergencia. El ajuste de las energías a una función analítica es el *cuello de botella* del trabajo, la

parte más ardua. Una vez calculada la superficie, hay códigos disponibles (MOLSCAT, Hibridon, MOLCOL,...)^[63] que resuelven las ecuaciones Close-Coupling.

Actualmente, existen datos fiables de secciones eficaces para muchas especies interestelares como el CO,^[67] SiS,^[68] SO,^[69] H₂O,^[70-71] SO₂,^[60] H₂CO,^[72] HC₃N,^[73] CN.^[74] Actualmente se han iniciado cálculos sobre cadenas carbonadas y moléculas complejas.^[75]

Reacciones químicas en el medio interestelar

La química del medio interestelar se suscita por las condiciones ambientales y por la disponibilidad de moléculas. Por otra parte, las condiciones físicas y la presencia de especies vienen determinadas por los procesos químicos y por sus constantes de velocidad que dependen directamente de las energías de activación.

Hay muchos tipos diferentes de reacciones químicas que se pueden producir en fase gas.^[1] A bajas temperaturas, las reacciones posibles requieren energías de activación muy bajas. A temperaturas más altas, se multiplica el número de procesos posibles. Se han propuesto muchos tipos de posibles procesos: asociaciones radiativas, fotodisociaciones, o disociaciones colisionales, reacciones de tres cuerpos, reacciones de intercambio, procesos ión-molécula y reacciones de transferencia de carga...etc. Estas últimas implican la producción de iones o colisiones de alta energía con los rayos cósmicos. En las zonas de formación estelar se pueden producir reacciones fotoquímicas, fotodisociaciones o fotoionizaciones. En el medio interestelar las moléculas en fase gas coexisten con granos de polvo con los que interactúan. Muchas especies se pueden formar en los hielos que cubren estos granos que a su vez se suponen catalizadores de reacciones de especies adsorbidas. Una de las reacciones más importante y discutida de la química interestelar que es la formación del H₂, se postula catalizada por los granos de polvo.^[76]

Desarrollar modelos capaces de explicar la formación de las moléculas detectadas es una labor muy compleja que implica conocer las propiedades de las especies y las constantes de velocidad de reacción así como las energías de acti-

vación.^[77] Con los datos conocidos se trazan los "chemical networks" que intentan correlacionar los procesos que se suponen posibles teniendo en cuenta las condiciones supuestas para la fuente.^[1] Se intenta así explicar las abundancias de las especies que dependen de los procesos de formación y destrucción.

Los parámetros característicos de las reacciones químicas se suelen determinar experimentalmente, aunque en procesos que implican a un número relativamente reducido de átomos ha sido posible determinar observables teóricamente y predecir canales de reacción. El primer paso a seguir implica determinar las estructuras de reactivos, productos e intermedios, considerando los posibles estados electrónicos implicados, para predecir que canales de reacción son energéticamente probables y determinar las propiedades termodinámicas y funciones de partición.^[78-79] En algunas moléculas estos estudios puede ser de gran complejidad dada la proximidad de los estados electrónicos y la presencia de intersecciones cónicas y procesos no-adiabáticos.^[80] A partir de las energías de las especies implicadas, incluyendo por supuesto los estados de transición, y de las superficies de potencial correspondientes a los caminos de mínima energía existen muchos programas desarrollados para la determinación de constantes de reacción.^[81]

En sistemas de muy pocos átomos, los métodos mecánico-cuánticos de simulación de la dinámica molecular son fundamentales para comprender la mecánica de las reacciones, formación y ruptura de enlaces, partiendo del cálculo de observables como secciones eficaces. Se han desarrollado muchos métodos de dinámica molecular más o menos adecuados a los distintos sistemas dependiendo del tamaño y características (TIEQM *Time independent exact quantum method*, SQM *Statistical quantum method*, QCT *Quasiclassical trajectory method*, QWP *Quantum wave packet method*,...). Una descripción detallada de los métodos se puede encontrar en la Ref. 82. Como ejemplos de interés astrofísico se pueden citar las Ref 83-86 donde se comparan diversas aproximaciones y se discuten sus campos de validez para el estudio de reacciones que involucran al hidrógeno, al SiO y al CO. En todos estos trabajos el punto de partida son las superficies de potencial globales que se determinan con métodos *ab initio* más o menos sofisticados y se ajustan a funciones analíticas mediante métodos muy sofisticados.^[87]

Un futuro pertinente para la investigación

En este artículo se ha pretendido hacer una reseña de la investigación mediante métodos *ab initio* en el campo de la Astroquímica que se ha estado llevando a cabo durante los últimos años.

Durante el pasado mes de Mayo, se puso en órbita el satélite Herschel. Es de esperar que a partir de Noviembre de 2009 se empiecen a obtener los primeros resultados punteros. Durante los próximos años, se terminará la instalación del ambicioso proyecto ALMA. Uno de los problemas que más preocupa actualmente a los astrofísicos moleculares es la disponibilidad de datos moleculares y el acceso fácil por parte de quienes tienen que ocuparse de interpretar las observaciones astrofísicas. Las grandes bases de datos que actualmente están recopilando información (ej. BASEMOL para datos espectroscópicos, BASECOL para colisiones no reactivas, UMIST para reactividad,^[10-13] etc) tienen aún muchos

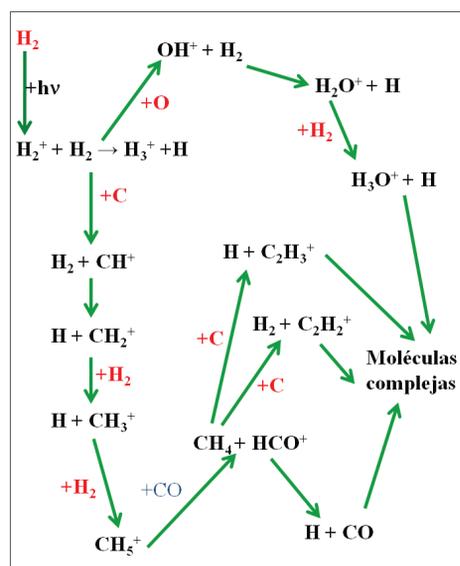


Figura 7. Reacciones químicas en nubes densas.

El rol fundamental de los métodos *ab initio* en astroquímica.

espacios vacíos que completar y que representan un desafío para los químicos-físicos experimentales y teóricos. Queda mucho por hacer.

Agradecimientos

Este trabajo está financiado por el proyecto AYA2008-00446 del MICINN. M.L. Senent quiere dar las gracias a sus colaboradores R. Domínguez-Gómez, A. Faure, N. Feautrier, M. Hochlaf, N. Inostroza, H. Massó, C. Muñoz-Caro, A. Niño, A. Spiefieldel y M. Villa.

Bibliografía

- [1] E. Herbits, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 168–176
- [2] E. F. van Dishoeck, B. Jonkheid y M. C. van Hemert, *Faraday Discuss.*, **2006**, 133, 231–243.
- [3] <http://sci.esa.int>; <http://www.alma.nrao.edu>
- [4] <http://www.icmab.es/siesta>; <http://www.crystal.unito.it>
- [5] "The Molecular Universe: an interdisciplinary program on the physics and chemistry of molecules in space" and "Quantitative Spectroscopy for Atmospheric and Astrophysical Research". Marie Curie Research Training Networks.
- [6] <http://www.astronomia2009.es/>
- [7] www.iupac2009.org
- [8] <http://tct1.iem.csic.es/GRANADA09.htm>
- [9] <http://www.cseo.net/quantum-chemistry.html>
- [10] <http://basemol.obspm.fr>
- [11] <http://www.astro.unikoenl.de/site/vorhersagen>
- [12] <http://basecol.obspm.fr>
- [13] <http://www.udfa.net> [13b] www.gaussian.com
- [14] G. Cazzoli, C. Puzzarini, S. Stopkowicz, J. Gauss, **2008**, *Mol. Phys.* 106, 1181.
- [15] H. Massó y M. L. Senent, *J. Phys. Chem.*, **2009**, 113, 12404–12410.
- [16] M. L. Senent H. Massó y M. Hochlaf, *Astrophys. J.*, **2007**, 670, 1510–1517.
- [17] H. Massó, V. Veryazov, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos y M. L. Senent, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 127 (15), 154318.
- [18] J. R. Letelier y M. L. Senent, *Spectrochimica Acta A*, **2006**, 65, 1030–1034.
- [19] M. L. Senent y M. Hochlaf (en preparación).
- [20] N. Inostroza, M. Hochlaf, M. L. Senent y R. Letelier, *Astronomy & Astrophysics*, **2008**, 486, 1047–1052.
- [21] N. Inostroza, J. R. Letelier, P. Fuentealba y M. L. Senent, *Spectrochim. Acta A*, **2008**, 71, 798–802.
- [22] M. L. Senent, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 6286–6293.
- [23] M. L. Senent, M. Villa, A. Fernández-Clavero y R. Domínguez-Gómez, *Int. J. Quant. Chem.*, 2005, 104, 551–561.
- [24] O. Mó, M. Yáñez, and J. C. Guillemin, *Arkivoc* **2005**, IX, 239–252.
- [25] M. L. Senent, R. Ruiz, R. Domínguez-Gómez, y M. Villa, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 130, 064101.
- [26] M. L. Senent, M. Villa, F. J. Meléndez y R. Domínguez-Gómez, *Astrophys. J.*, **2005**, 627, 567–576.
- [27] M. L. Senent, *Mol. Phys.*, **2001**, 99 (15), 1311–1321.
- [28] M. L. Senent, Y. G. Smeyers, R. Domínguez-Gómez y M. Villa, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 5809–5819.
- [29] J. L. Delgado, M. A. Herranz y N. Martín, *An. Quim.*, **2007**, 103, 5–13
- [30] A. E. Douglas, *Astrophys. J.*, **1951**, 114, 466–467.
- [31] J. Cernicharo, *Astrophys. J. Lett.*, **2004**, 608, L41–L44.
- [32] A. Van Orden y J. Saykally, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2313–2357.
- [33] K. H. Hinkle, J. J. Keady y P. F. Bernath, *Science*, **1998**, 241, 1319–1320.
- [34] P. F. Bernath, K. H. Hinkle y J. J. Keady, *Science*, **1989**, 244, 562–563.
- [35] J. Cernicharo, J. R. Goicoechea y E. Caux, *ApJ. Lett.*, **2000**, 534, 199–L202.
- [36] J. R. Goicoechea, J. Cernicharo, H. Massó y M. L. Senent, *Astrophys. J.*, **2004**, 609, 225–230.
- [37] D. Fossé, J. Cernicharo, M. Gerin, P. Cox, *Astrophys. J.*, **2001**, 552, 168–174.
- [38] M. C. Mc Carthy, C. A. Gottlieb, H. Gupta, y P. Thaddeus, *Astrophys. J.*, **2006**, 652, L141–L144.
- [39] P. Thaddeus, C. A. Gottlieb, H. Gupta, S. Brünken, M. C. Mc Carthy, M. Agúndez, M. Guélin y J. Cernicharo, *Astrophys. J.*, **2008**, 677, 1132–1139.
- [40] M. Agúndez, J. Cernicharo, M. Guélin, M. Gerin, M. C. Mc Carthy y P. Thaddeus, *A&A*, **2008**, 478, L19–L22.
- [41] E. Herbst, *Nature*, **1981**, 289, 656–657.
- [42] A. M. Shaw, "Astrochemistry from astronomy to astrobiology", **2006**, Ed. John Wiley and Sons, Ltd.
- [43] S. Weinreb, A. H. Barrett, M. L. Meeks, y J. C. Henry, *Nature*, **1963**, 200, 829–831.
- [44] <http://www.chemistry.emory.edu/faculty/bowman/group/stuart/index.html>
- [45] P. Jensen, *Mol. Phys.* **2000**, 98, 1253–1285.
- [46] R. I. Ovsyannikov, V. V. Melnikov, W. Thiel, Per Jensen, O. Baum, T. F. Giesen y S. N. Yurchenko, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 129, 154314.
- [47] D. Lauvergnat y A. Nauts, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 8560–8570.
- [48] P. Carbonniere y H. Hagemann, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 9927–9933.
- [49] A. B. McCoy, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2006**, 25, 77–108.
- [50] D. Bégué, C. Pouchan, N. Gohaud, P. Cassam-Chenaï, J. Liévin, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 127, 164115–164124.
- [51] M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, M. Carvajal, F. Pérez-Bernal, *J. Mol. Spectrosc.*, **2009**, 253, 1–15.
- [52] J. L. Cagide Fajín, B. Fernández, P. M. Felker, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 11602–11608.
- [53] B. Fernández, H. Koch y J. Makarewitz, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, 5922–5928.
- [54] <http://tct1.iem.csic.es/PROGRAMAS.htm>
- [55] S. Carter, N. C. Handy y R. Tarroni, *Mol. Phys.*, **2005**, 103, 1131–1137.
- [56] R. Tarroni y S. Carter, *Mol. Phys.*, **2006**, 104, 2821–2828.
- [57] L. Jutier, C. Léonard y F. Gatti, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 130, 134301.
- [58] C. Puzzarini, R. Tarroni, P. Palmieri, J. Demaison y M. L. Senent, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 3132–3141.
- [59] J. Koput, S. Carter y N. C. Handy, *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 6325–6330.
- [60] A. Spielfiedel, M. L. Senent, F. Dayou, C. Balanca, L. Cressiot-Vincent, A. Faure, L. Wiesenfeld y N. Feautrier, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 103, 014305.
- [61] D. Flower, "Molecular collisions in the interstellar medium", Cambridge University Press, **1990**.
- [62] A. M. Andrews y A. Dalgarno, *Procc. Roy. Soc. London*, **1960**, A256–540–551
- [63] P. Mc Guire y D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.*, **1974**, 60, 2488–2499.

- [64] T. P. Tsien y R. T. Pack, *Chem. Phys. Lett.*, **1970**, *6*, 54–56
- [65] "Molecules as a diagnostic tool in astrophysics", N. Feautrier, J. Cernicharo, F. Daniel, M. L. Dubernet, F. Lique, M. L. Senent y A. Spielfiedel, *Hunt for Molecules*, F. Combes, F. Casoli, L. Falgarone y L. Pagani, Eds. (2006)
- [66] <http://www.giss.nasa.gov/tools/molscat/>;
<http://www.chem.umd.edu/groups/alexander/hibridon/hib43;ccp7.dur.ac.uk/molcol.html>
- [67] M. Wernli, P. Valiron, A. Faure, L. Wiesenfeld, P. Janowski y K. Szalewicz, *A&A*, **2006**, *446*, 367–372.
- [68] F. Lique, R. Tobola J. Klos, N. Feautrier, A. Spielfiedel, L. Vincent, G. Chalasinski y M. H. Alexander, *A&A*, **2008**, *478*, 567–574.
- [69] F. Lique, M. L. Senent, A. Spielfiedel and N. Feautrier, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 164312.
- [70] P. Valiron, M. Wernli, A. Faure, L. Wiesenfeld, C. Rist, S. Kedzuch y J. Noga, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *129*, 134306.
- [71] M. L. Dubernet, F. Daniel, A. Grosjean y C. Y. Lin, *A&A*, **2009**, *497*, 911–925.
- [72] N. Troscompt, A. Faure, L. Wiesenfeld, C. Ceccarelli y P. Valiron, *A&A*, **2009**, *493*, 687–696.
- [73] M. Wernli, Ph. D. thesis, Université Joseph Fourier, **2006**.
- [74] H. -J. Werner, B. Follmeg, M. H. Alexander, and D. Leino, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, 5425–5439.
- [75] D. Ben Abdallah, K. Hammami, F. Najar, N. Jaidane, Z. Ben Lakhdar, M. L. Senent, C. Chambaud y M. Hochlaf, *Astrophys. J.*, **2008**, *686*, 379–383.
- [76] W. W. Duley y D. A. Williams, "Interstellar Chemistry", **1984**, Academic Press.
- [77] G. D. Billing y K. V. Mikkelsen, "Introduction to molecular dynamics and chemical kinetics", **1996**, John Wiley, New York.
- [78] L. Largo, V. M. Rayón, C. Barrientos, A. Largo y P. Redondo, *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, *4*, 2085–2094.
- [79] A. I. González y M. Yáñez, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *248*, 102–108.
- [80] O. Yazidi, A. Ben Houria and Z. Ben Lakhdar, M. L. Senent y M. Hochlaf, *Chem. Phys.*, **2008**, *348*, 215–226.
- [81] <http://www.cseo.net/kinetics.html>
- [82] G. D. Billing y K. V. Mikkelsen, "Advance molecular dynamics and chemical kinetics", **1997**, John Wiley, New York
- [83] T. González-Lezana, O. Roncero, P. Honvault, J. M. Launay, N. Bulut, F. J. Aoz, y L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 094314.
- [84] F. Dayou, P. Larrégaray, L. Bonnet, J. C. Rayez, P. Nilo Arenas, T. González-Lezana, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 174307.
- [85] M. I. Hernández y D. C. Clary, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 2779–2784.
- [86] M. P. de Lara Castells, M. I. Hernández, G. Delgado Barrio, P. Villareal y M. López-Puertas, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 164302.
- [87] F. Dayou and J. Spielfiedel, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 4237–4250.



Scientific Instruments

Espectrómetro de Movilidad Iónica Sniffer X-10



- Detección y análisis de COVs
- Ionización UV, corona, electrospray, radiactiva
- Sensibilidad < 50ppb_{v/v}
- Resolución < 3%
- Aplicaciones: Química analítica, agroalimentación, salud, seguridad, medio ambiente

Fuentes de alta tensión HV-7010



- HV-7010
- Fuente DC de $\pm 10\text{KV}$
- Rizado: 0.001% pp
- Programable
- Salida USB/RS485/Zig-bee

Fuente de Electrospray ES-3020



Generación de nanopartículas e iones moleculares a partir de dispersiones y soluciones.

Depósitos de nanopartículas

Fuente de biomoléculas (proteínas, ADN) para espectrómetros de masas

Estudios fundamentales de electro-fluidodinámica



EL-5010: Electrómetro de uso general.



EL-5020: Electrómetro compacto, alimentado por batería y comunicado por protocolo inalámbrico Zig-Bee para medidas de corrientes ultra-bajas sobre altas tensiones. Bias interno $\pm 24\text{V}$

Ramem, SA | C/ Sambara 33 28027 Madrid | Tel: 91 404 45 75 Fax: 91 403 45 96 | Email: ioner@ioner.eu Web: www.ioner.eu