

Astroquímica computacional y fenómenos de superficies de los granos de polvo interestelar

INVESTIGACIÓN QUÍMICA

Albert Rimola, Joan Enrique-Romero, Stefano Ferrero,
Harjasnoor Kakkar, Berta Martínez-Bachs, Eric Mates-Torres,
Gerard Pareras y Jessica Perrero 



A. Rimola, J. Enrique-Romero, S. Ferrero,
H. Kakkar, B. Martínez-Bachs, E. Mates-torres,
G. Pareras y J. Perrero

Departament de Química,
Universitat Autònoma de Barcelona,
08193 Bellaterra, Spain

C-e: albert.rimola@uab.cat

Recibido: 13/04/2023

Aceptado: 14/09/2023

ORCID: 0000-0002-9637-4554

Resumen: El Universo es molecularmente rico. Su diversidad y complejidad químicas se reflejan en las prácticamente 300 especies detectadas en el medio interestelar, algunas formándose en las superficies de los granos de polvo interestelar. La Astroquímica se estudia tradicionalmente mediante observaciones astronómicas, combinadas con modelos astroquímicos y experimentos, pero presentan algunas limitaciones. Las simulaciones de química computacional proporcionan información cuantitativa a escala atómica (estructura, energética y dinámica) de los procesos que tienen lugar en la superficie de los granos. Aquí, se presentan algunas de estas potencialidades relativas a la modelización de superficies, adsorción y reactividad, y efecto del tercer cuerpo.

Palabras clave: Química computacional, medio interestelar, modelización de superficies, adsorción, reactividad, tercer cuerpo.

Abstract: The Universe is molecularly rich. Its chemical diversity and complexity are reflected in the almost 300 species detected in the interstellar medium, some forming on the surfaces of interstellar dust grains. Astrochemistry is traditionally studied through astronomical observations, combined with astrochemical models and experiments, but they have some limitations. Computational chemistry simulations provide quantitative information at the atomic scale (structure, energetics and dynamics) of the processes occurring on the surface of the grains. Here, we present some of these potentials regarding surface modelling, adsorption and reactivity, and third-body effect.

Keywords: Computational chemistry, interstellar medium, surface modelling, adsorption, reactivity, third body.

Introducción

Hay pruebas claras de que el Universo contiene una diversidad y complejidad química muy rica. Desde la detección de la primera molécula poliatómica interestelar, el NH_3 , en 1968,^[1] la astroquímica ha experimentado un crecimiento vertiginoso, y es, en la actualidad, un campo maduro de la astrofísica y la física molecular.

Las observaciones astronómicas muestran que el medio interestelar (ISM, las regiones entre las estrellas) no está vacío sino lleno de materia difusa. El ISM está formado por una mezcla de materia en fase gas y granos de polvo. Esta materia no está distribuida uniformemente, sino que se agrupa formando nubes de gas, polvo y hielo (nubes interestelares).^[2-4] Observaciones espectroscópicas en el rango de las radiofrecuencias, microondas e infrarrojo cercano han permitido detectar prácticamente 250 moléculas gaseosas.^[5] La absorción en el infrarrojo medio se ha utilizado para identificar la presencia de materia en estado sólido (los granos de polvo interestelar) y sondear la composición y el estado estructural de los mismos. Según las condiciones de temperatura y densidad de la nube, se puede diferenciar entre nubes difusas y nubes

densas. En las nubes difusas (con una temperatura de 50-100 K y una densidad de gas de $10\text{-}10^2$ partículas cm^{-3}), los granos están formados por silicatos amorfos o materiales carbonáceos,^[6,7] mientras que en las nubes densas (con una temperatura de 5-10 K y una densidad de gas de $10^4\text{-}10^5$ cm^{-3}) los materiales refractarios están cubiertos por mantos de hielo, compuestos principalmente por H_2O , y especies menos abundantes, como CO , CO_2 , NH_3 y CH_3OH .^[8]

La formación de un sistema planetario de tipo solar es el resultado de la evolución de una nube interestelar primordial, que tiene lugar a través de cinco etapas físicas: la fase presolar, la fase protoestelar, la fase del disco protoplanetario, la fase planetesimal, y la fase de formación de planetas.^[9] La química presente en las distintas etapas es también de gran importancia. De hecho, las observaciones indican que esta sucesión de etapas va de la mano de una evolución química en la que, a cada paso, se forman moléculas más complejas, y que a su vez podría estar relacionada con el origen de la vida.^[10,11]

El aumento de la diversidad y complejidad química presente en un sistema solar naciente puede resumirse en tres grandes procesos: (i) formación de moléculas simples, como

el H_2 (la molécula más simple), H_2O , NH_3 o CH_3OH ; (ii) la síntesis de moléculas orgánicas complejas interestelares (denominadas iCOMs^[12, 13]), que son compuestos formados por 6-13 átomos donde al menos uno es C, como CH_3CHO o NH_2CHO , y (iii) producción de algunas moléculas de relevancia biológica, tales como aminoácidos, nucleobases y azúcares. Los dos primeros tendrían lugar principalmente durante las tres primeras etapas (prestelar, protoestelar y disco protoplanetario) mientras que la última en las finales (planetesimal y planetaria).^[9] Cabe destacar que esta riqueza química no se limita a los entornos locales de nuestra galaxia (en las que se realizan la mayoría de las observaciones astronómicas), ya que las nubes de las galaxias externas también se componen de gas enriquecido de moléculas y granos de composición similar.^[5, 14, 15]

Las cadenas de reacción que tienen lugar en la fase gaseosa pueden explicar la formación de algunos de estos compuestos, pero no de todos. En efecto, los granos también pueden ayudar en la formación de especies clave, como moléculas simples H_2 ,^[16-20] H_2O ,^[21-26] CO_2 ,^[27, 28] y CH_3OH ,^[27-30] y como iCOMs CH_3CH_2OH ,^[31] NH_2CHO y CH_3OOCH .^[32-39] Además, las moléculas de mayor complejidad que las iCOMs se han identificado hasta ahora exclusivamente en algunos cometas y meteoritos,^[40, 41] cuya formación seguramente favorecida por procesos de alteración hidrotérmica^[42-45] y porque los componentes minerales de estos cuerpos pueden actuar como catalizadores.^[46-48]

La investigación en astroquímica se ha llevado a cabo habitualmente mediante un enfoque interdisciplinar, combinando observaciones espectroscópicas astronómicas con modelos astroquímicos y experimentos de laboratorio. A pesar del progreso realizado, existen ciertas limitaciones, tal como no poder dar información sobre cómo se forman las moléculas detectadas o las incertidumbres asociadas a los modelos debido a la falta de precisión de algunos parámetros de entrada. En este contexto, la química computacional es una herramienta complementaria que puede ayudar a aliviar algunas de estas limitaciones ya que permite proporcionar una perspectiva estructural, energética y dinámica de los pasos elementales implicados en fenómenos de superficie de los granos. Por ejemplo, son de vital importancia datos energéticos tales como las energías de adsorción, de activación de reacciones, y de difusión, ya que son parámetros de entrada en los modelos astroquímicos, los cuales recurrentemente se introducen como valores estimados o aproximados asociados a incertidumbres, que se transfieren (y amplifican, debido a las condiciones extremas del ISM) en las predicciones de los modelos. Además, las simulaciones pueden ayudar a determinar el papel de los granos en las reacciones, esto es, como catalizadores químicos (reduciendo la energía de activación con respecto a la fase gaseosa), como concentradores de reactivos que permitan su encuentro para la posterior reacción (particularmente importante en condiciones de gran dilución como las del ISM), o como tercer cuerpo (absorbiendo las energías de reacción de reacciones exotérmicas, estabilizando los productos formados).

La presente contribución tiene por objetivo mostrar algunas de las potencialidades de las simulaciones computacionales en el contexto de la astroquímica de superficies, y que son de gran utilidad para entender mejor la riqueza química presente en el Universo y el papel que ejercen los granos de polvo en ella.

Modelización de superficies interestelares de agua hielo

La precisión de los resultados teóricos, además de los métodos químicocuanticos, también depende de los modelos específicos adoptados para simular las superficies de hielo.^[49] Dos estrategias para modelizar las superficies externas de los granos de hielo son: la aproximación periódica y la aproximación de clúster.

La aproximación periódica consiste en aplicar condiciones de contorno periódicas (PBC) a una celda unitaria que contiene los sitios de adsorción/catalíticos de la superficie, lo que da lugar a un modelo de slab 2D infinito, es decir, la periodicidad sólo se aplica en las dos direcciones que definen la celda unitaria de la superficie. Los hielos interestelares suelen ser amorfos y porosos,^[8, 50-52] aunque el grado de porosidad aún no está claro.^[53] Las PBC también pueden servir para simular sistemas amorfos. Una posible forma de hacerlo es partiendo del sistema cristalino 3D (*bulk*) y someter el sistema a un proceso simulado de "fusión" mediante simulaciones de dinámica molecular (MD) a T relativamente alta, asegurando la desorganización de las posiciones de los átomos. Dado que en los materiales amorfos no hay orden de largo alcance, se acostumbra a definir una gran celda unidad que contenga suficientes átomos para que sea representativa al menos del desorden local del material amorfo.

La aproximación de clúster consiste en recortar del modelo periódico un conjunto finito de átomos que contienen los sitios de la superficie, de modo que la superficie es modelizada esencialmente por un sistema molecular.

Mientras que la aproximación periódica es muy popular y también de alguna manera computacionalmente conveniente, los programas de cálculo disponibles se limitan a métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) como nivel de teoría. Además, la localización de las estructuras de los estados de transición está menos desarrollada en comparación con los códigos moleculares, por lo que el uso de la aproximación periódica se limita a procesos cuyos mecanismos de reacción son relativamente "simples". Por el contrario, una gran variedad de programas moleculares cuánticos puede manejar adecuadamente los modelos de clúster, lo que sería especialmente atractivo para caracterizar las superficies de energía potencial de reacciones químicas complejas, y permitiría un mejor tratamiento de la estructura electrónica de sistemas delicados, tales como los de capa abierta, en los que es deseable poder hacer cálculos más allá de los de DFT (e.g., CCSD(T)) siempre que el tamaño del modelo lo permita. En la Figura 1 se muestran tres modelos de agua hielo que se utilizan para describir los resultados de la presente contribución.^[49] En la Figura 1A se muestra un modelo de cluster de 18 moléculas de agua, el cual ha

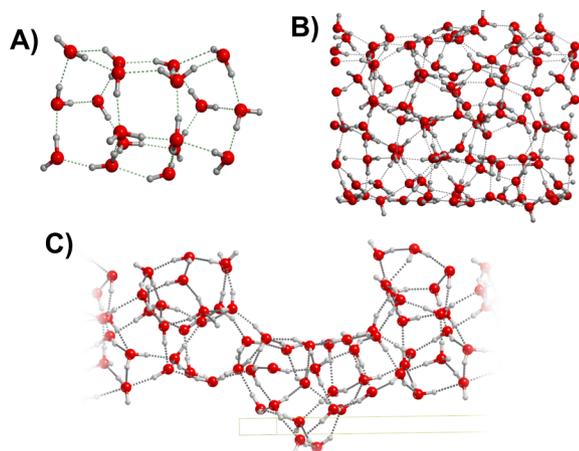


Figura 1. Distintos modelos estructurales de superficies de hielo interestelar: A) modelo de clúster de 18 aguas; B) modelo periódico amorfo compacto; C) modelo periódico amorfo poroso.

sido extraído de la estructura cristalina del hielo hexagonal. En la Figura 1B se muestra un modelo periódico de superficie de hielo amorfo de 576 moléculas de agua, el cual se ha obtenido mediante simulaciones MD clásicas a 300K de la superficie cristalina (010) del hielo. En la Figura 1C se muestra otro modelo periódico que se ha construido a partir de juntar tres modelos de clúster de 20 moléculas de agua y aplicando periodicidad al sistema resultante.

Complejos y energías de adsorción

Los fenómenos de adsorción/desorción son de mucha importancia en el campo de la Astroquímica.^[54] Por un lado, las energías de adsorción/desorción de una especie en una superficie determinan la transición de si dicha especie se encuentra en la fase sólida (e.g., como componente de los hielos) o en la fase gaseosa. Por otro lado, las energías de adsorción/desorción son parámetros cruciales en los modelos astroquímicos

que pretenden reproducir la evolución química en el ISM. Aunque las entalpías de desorción se pueden obtener experimentalmente mediante la técnica de desorción programada por temperatura (TPD), los valores obtenidos son muy dependientes de las condiciones del experimento (composición química y morfología del sustrato y régimen de monocapa o multicapa). Las simulaciones computacionales son una buena estrategia para obtener energías de adsorción precisas, pero es conveniente realizar estudios sistemáticos que cubran la adsorción de un rango considerable de especies interestelares manteniendo una coherencia de métodos y de modelos.

Las energías de adsorción (ΔE_{ads}) se calculan a partir de las expresiones de:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{cplx}} - (E_{\text{surf}} + E_{\text{mol}})$$

$$\Delta E_{\text{ads}} = \Delta E_{\text{int}} + \Delta \text{ZPE}$$

donde ΔE_{int} es la energía de interacción entre la superficie y una molécula a partir de las energías potenciales absolutas del complejo de adsorción (E_{cplx}) y de la superficie (E_{surf}) y la molécula (E_{mol}), y añadiéndole la contribución de las energías de punto zero (DZPE) de cada fragmento.

Aquí presentamos los complejos y las energías de adsorción para distintas moléculas que son de interés astroquímico, i.e., los pares CO/CS, CH₃OH/CH₃SH, H₂CO/H₂CS; H₂O/H₂S, y CO₂/OCS.^[57, 58] Las adsorciones se han simulado utilizando el modelo de superficie mostrado en la Figura 1C, considerando hasta un total de 8 sitios de adsorción. Así pues, se han simulado alrededor de 80 estructuras de complejos de adsorción, algunas de las cuales se muestran en la Figura 2. Debido al gran número de complejos, para acelerar los cálculos, las estructuras construidas iniciales se han optimizado con el método semiempírico GFN2-xTB^[55] implementado en el código CRYSTAL17,^[56] y en las estructuras resultantes se ha realizado un cálculo puntual de energía a nivel B3LYP-D3(BJ) para obtener energías de adsorción precisas.

En la Tabla 1 se muestran los valores de las energías de adsorción (ΔE_{ads}) obtenidos para todos los sistemas en las

Tabla 1. Energías de adsorción (en kJ mol⁻¹) de las especies mencionadas en distintas posiciones de adsorción (pX).

ΔE_{ads}	p1	p2	p3	p4	p5	p6	p7	p8
CO	-15.1	-18.2	-12.8	-12.7	-10.8	-	-	-
CS	-29.8	-35.4	-27.2	-28.1	-29.7	-	-	-
CH ₃ OH	-54.2	-36.6	-54.1	-52.8	-43.2	-55.3	-45.7	-83.8
CH ₃ SH	-38.4	-21.8	-29.7	-23.7	-27.1	-29.9	-27.1	-41.4
H ₂ CO	-29.8	-35.3	-34.6	-39.6	-43.7	-38.1	-32.1	-60.2
H ₂ CS	-16.3	-33.6	-28.4	-29.0	-36.3	-34.5	-25.9	-41.2
H ₂ O	-59.4	-48.5	-49.9	-47.2	-35.0	-	-	-
H ₂ S	-23.4	-32.4	-26.2	-29.5	-22.3	-	-	-
CO ₂	-23.8	-28.7	-21.1	-21.2	-14.5	-	-	-
OCS	-28.3	-24.7	-22.2	-21.3	-14.8	-	-	-

distintas posiciones. A partir de ellos se puede establecer una escalera de afinidad de estas especies con las superficies de hielo interestelar y relacionarla con las estructuras. Por ejemplo, se ve que $|\Delta E_{\text{ads}}|_{\text{CH}_3\text{OH}} > |\Delta E_{\text{ads}}|_{\text{H}_2\text{CO}}$ debido a que el primero puede presentar un sistema de enlaces de hidrógeno cooperativo ya que el CH_3OH presenta un grupo dador y un grupo aceptor de enlaces de H; también se observa que $|\Delta E_{\text{ads}}|_{\text{CS}} > |\Delta E_{\text{ads}}|_{\text{CO}}$ es debido a que el CS puede establecer mayores fuerzas de dispersión con la superficie que el CO; mientras que $|\Delta E_{\text{ads}}|_{\text{CH}_3\text{OH}} > |\Delta E_{\text{ads}}|_{\text{CH}_3\text{SH}}$ es debido a la mayor eficiencia de los enlaces de H del CH_3OH comparado con el CH_3SH .

Los valores obtenidos pueden ser de interés para entender la composición química de los discos protoplanetarios (los sitios donde se forman las semillas de los planetas): si las especies están en estado sólido, éstas se incorporan en objetos rocosos, lo que serían los futuros planetas rocosos. Por el contrario, si las especies están en fase gas, éstas formarían parte de planetas gigantes gaseosos. El locus (la posición particular) en donde se produce la transición sólido-gas en el disco protoplanetario se llama línea de nieve (*snowline*) y sería el punto de partida en la formación de los planetas y de su composición química. Las energías de desorción son uno de los parámetros cruciales para definir estas líneas de nieve en los modelos astroquímicos, en el que especies con menores energías de desorción permanecerán como especies gaseosa a largas distancias del núcleo estelar (y, por lo tanto, mayor será su línea de nieve).

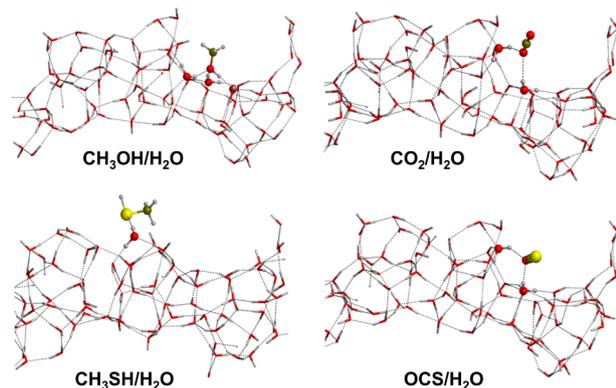


Figura 2. Ejemplos de complejos de adsorción simulados. Los átomos representados con bolas son los que participan directamente en la interacción.

Estudios de reactividad para la formación de iCOMs

Simular las reacciones de formación de moléculas de interés interestelar determinando los correspondientes mecanismos de reacción es una de las mayores contribuciones de la química computacional en el área de la Astroquímica ya que, hoy por hoy, es de exclusividad a la computación.^[35, 59]

Con la desbordante detección de iCOMs, muchos esfuerzos se han dedicado a simular la síntesis de estas especies. Se ha sugerido que la formación de iCOMs en superficies de hielos interestelares ocurre a través de un mecanismo de

acoplamiento radicalario.^[32] Esto es, debido a la incidencia de rayos UV en los mantos de hielo se producen roturas homolíticas de algunos de sus compuestos, los cuales pueden difundirse en las superficies y reaccionar para formar iCOMs. Por ejemplo, el acetaldehído (CH_3CHO) se formaría por acoplamiento entre el CH_3 i HCO que se generan por fotólisis del CH_3OH . No obstante, en una serie de trabajos desarrollados en nuestro grupo,^[36, 38, 39, 60, 61] se ha visto que este mecanismo de acoplamiento radicalario presenta una serie de limitaciones importantes: i) las reacciones presentan barreras de energía (cuando se interpretaba que no tenían) dado que se tienen que romper las interacciones entre los radicales y la superficie; ii) las reacciones precisan de una difusión previa de los radicales para encontrarse, así que las reacciones están sujetas a la probabilidad de encuentro entre los radicales, lo que disminuye su eficiencia; iii) algunas reacciones presentan canales competitivos basados en la abstracción de H (e.g., $\text{CH}_3 + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$), lo que disminuye nuevamente la eficiencia de la formación de iCOMs.

Para solventar, en parte, estas limitaciones hemos propuesto un mecanismo alternativo basado en la reactividad de un radical con los compuestos presentes en los hielos.^[37] El trabajo más reciente de nuestro grupo en base a este mecanismo es la formación de etanol a partir de la reacción de CCH con una molécula de agua de los hielos seguido de hidrogenaciones.^[31] Las etapas propuestas son:

- 1) $\text{CCH} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{hielo})} \rightarrow \text{CHCHO}$
- 2) $\text{CHCHO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHOH}$ (alcohol vinílico)
- 3) $\text{CH}_2\text{CHOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH}$
- 4) $\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (etanol)

Las etapas 1) y 3) presentan barreras de energía, mientras que la 2) y la 4) no (esto es, son espontáneas) debido a ser una reacción entre un átomo de H (un radical de libre difusión en las superficies de hielo) con otra especie radicalaria. Este mecanismo presenta algunas ventajas con respecto al acoplamiento radicalario: elimina la probabilidad del encuentro entre las especies reactivas y no presenta reacciones competitivas. No obstante, las reacciones siguen presentando barreras de energía.

En la Figura 3 se muestran los perfiles de reacción caracterizados para las etapas 1) y 3) cuando ocurren en una superficie de hielo descrita por 18 moléculas de agua (la mostrada en la Figura 1A).

La primera etapa (Figura 3A) tiene la particularidad que se forma un complejo semi-enlazado (*hemi-bonded*) estableciéndose un sistema de 2 centros – 3 electrones entre el C del CCH y el O del H_2O . A partir de este complejo se forma un intermedio de reacción (el CCH-OH_2) que evoluciona a HC-CHOH a partir de una transferencia de un protón del OH_2 al C terminal. Dicha transferencia es asistida por moléculas de agua del hielo, lo que reduce las barreras de reacción actuando el agua hielo como catalizador químico. Al añadir las correcciones de punto cero, las barreras desaparecen ya que los estados de transición se sumergen en energía con respecto a sus puntos estacionarios anteriores. La tercera etapa (Figura 3B) trata de la hidrogenación del alcohol viní-

lico y presenta una barrera de 7.4 kJ mol^{-1} . Aunque parezca una barrera muy baja, bajo condiciones interestelares ($T = 10\text{-}30\text{K}$) el proceso se ve inhibido cinéticamente desde una perspectiva clásica. No obstante, debido a las temperaturas extremadamente bajas y a que el átomo de H es uno de los reactivos, efectos cuánticos de túnel pueden tener un papel crucial en la reacción. Para tener una estimación de dicha relevancia, se ha calculado la que se denomina la temperatura de cruce (*crossover temperature*) por debajo de la cual el efecto túnel puede dominar la cinética de la reacción. Para esta etapa 3) de la reacción, la temperatura de cruce es de 118K con lo que estos efectos pueden permitir la evolución de la reacción y formar el CH_3CHOH , cuya posterior hidrogenación (etapa 4) lleva a la formación del etanol.

Conviene decir que el etanol es una molécula que recientemente se ha detectado en el medio interestelar, pero no como especie en fase gas sino como un componente minoritario de los hielos gracias a las medidas observacionales registradas por el Telescopio Espacial James Web (JWST) con su instrumentación de alta sensibilidad y resolución en espectroscopia de infrarrojo.^[62] Las simulaciones, pues, dan una posible explicación del porqué de la presencia de etanol en los hielos interestelares.

Simulaciones sobre superficies de hielo como tercer cuerpo

Hasta ahora se ha mostrado las propiedades de hielos interestelares como concentradores de reactivos y como catalizadores de reacciones. En este último apartado veremos cómo los hielos interestelares de agua pueden actuar como tercer cuerpo.

En la astroquímica de superficies, un tercer cuerpo se define como un material que es capaz de absorber la energía liberada en una reacción exotérmica, que permite la estabilización del producto formado. Dicho de otro modo, en ausencia del tercer cuerpo, el producto formado tiene toda la energía de reacción retenida como energía interna, la cual no puede disipar y que le lleva, consecuentemente, a la disociación. Dado que las reacciones del ISM son exotérmicas, el efecto del tercer cuerpo es de vital importancia.

En este apartado presentamos los resultados que evidencian la gran eficiencia de los hielos interestelares como tercer cuerpo utilizando la reacción de formación del H_2 , *i.e.*, $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$.^[63] Las simulaciones se basan en dinámicas moleculares *ab initio* (AIMD) que se realizan bajo condiciones de colectivo microcanónico (N,V,E). Esto es porque al mantener la energía total del sistema constante se puede hacer un seguimiento de la evolución de las energías potencial y cinética a lo largo de las dinámicas, como también de las variaciones de temperatura debido a intercambios de energía entre la molécula formada y el grano de hielo. En este caso el modelo de superficie utilizado es el mostrado en la Figura 1B. Este modelo es muy grande, contiene 576 moléculas de agua. La necesidad de utilizar tal modelo estructural de hielo es en este caso imprescindible para asegurar una correcta disipación

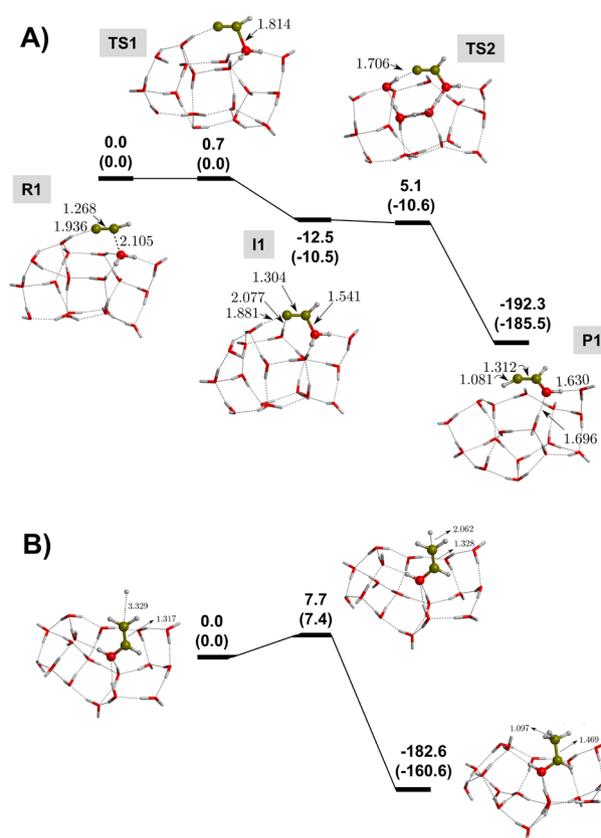


Figura 3. Perfiles de energía caracterizados para las etapas 1) y 3) en la reacción de formación de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Energías relativas en kJ mol^{-1} . Valores sin paréntesis basados en energías potenciales; valores en paréntesis incluyendo la corrección de punto zero (ZPE). Distancias en Å.

de la energía de reacción en todo el hielo, que para el caso de la formación de H_2 es de -440 kJ mol^{-1} .

En la Figura 4A se presentan las estructuras de partida y final, y en la Figura 4B la evolución de las energías potencial y cinéticas (del H_2 formado y del hielo) durante el tiempo de la simulación (1 ps).

Como se puede ver, la energía de reacción se concentra inicialmente en el H_2 formado (hasta los 200 fs, ver energía cinética del H_2 , T_{H_2}), y entre los 200 y 800 fs parte de esta energía se transfiere al hielo (ver energía cinética del hielo, T_{hielo}) con un incremento de la T del hielo de 10 K a ca. 25 K . Al final de la dinámica se ha podido calcular que un 65% de la energía cinética total se ha transferido al hielo mientras que un 35% queda retenida por el H_2 . Este dato es importante porque significa que unos 150 kJ mol^{-1} se queda en forma de energía interna del H_2 . Teniendo en cuenta que la energía de adsorción del H_2 en la superficie de agua hielo es de unos 10 kJ mol^{-1} , significa que con mucha probabilidad el H_2 tiene suficiente energía cinética traslacional como para desorbirse de la superficie, siguiendo un proceso llamado desorción química. Por último, analizando las trayectorias, se puede ver que tiene lugar una reacción secundaria, esto es, la transferencia de un átomo de H del H_2 a una molécula de H_2O del hielo, formándose un par iónico del tipo $\text{H}/\text{H}_3\text{O}^+$ transitorio

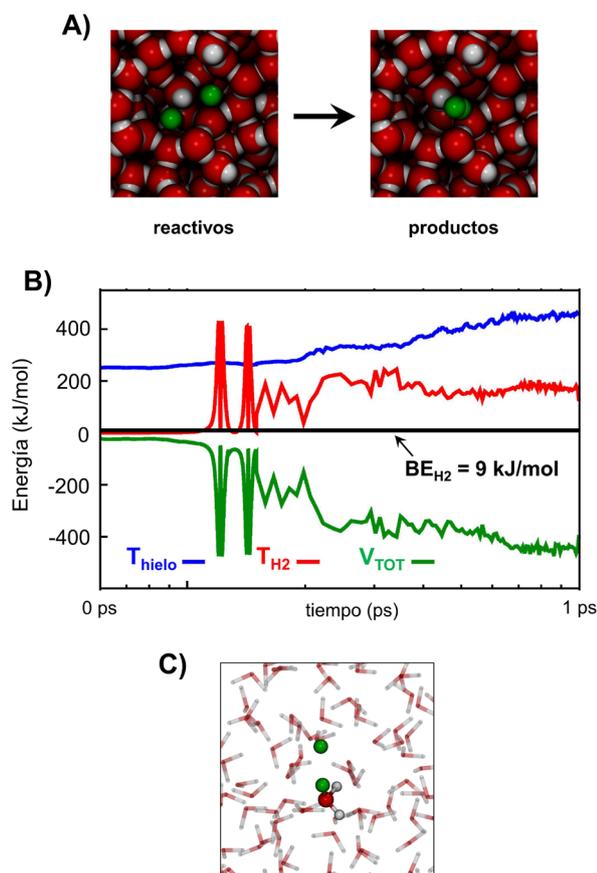


Figura 4. A) Estructuras inicial (reactivos) y final (productos) de la trayectoria asociada a la formación de H_2 encima de la superficie de agua hielo. B) Evolución de las energías potencial (V_{TOT} , línea verde) y cinéticas del hielo (T_{hielo} , línea azul) y del H_2 (T_{H_2} , línea roja) a lo largo de la AIMD. La energía de interacción del H_2 en valor absoluto ($BE_{H_2} = 9 \text{ kJ mol}^{-1}$) también se muestra como una línea negra continua (continúa a lo largo de la simulación para una mejor comparación con la variación de las energías cinéticas a lo largo de la trayectoria). C) Par iónico H/H_3O^+ que se forma transitoriamente durante la AIMD.

(ver Figura 4C). La formación de esta especie, que al cabo de algunos pasos de la AIMD revierte a H_2/H_2O , parece ser un canal muy eficiente en la disipación de la energía de reacción ya que va acompañada de una inyección súbita y grande de la energía del H_2 a la superficie.

Conclusiones

En la presente contribución se recogen algunos de los recientes estudios computacionales realizados en nuestro grupo sobre la modelización computacional de superficies de mantos de hielos como constituyentes principales de los granos de polvo interestelar y de los fenómenos de superficies relevantes que suceden en ellas; en particular, de la adsorción de moléculas de relevancia astroquímica, la reactividad para formar moléculas orgánicas complejas interestelares (iCOMs), y sobre la capacidad de los hielos de actuar como un tercer cuerpo. Los estudios proporcionan una visión molecular exclusiva de dichos fenómenos e información única, esto es, estructural,

energética y dinámica (a veces sin precedentes) de los mismos. Se muestra, además, que esta información permite extraer implicaciones astrofísicas que pueden ser de gran impacto en la comunidad astroquímica observacional y experimental.

Actualmente, las simulaciones basadas en métodos de la química cuántica en sistemas bien modelizados proporcionan una comprensión fundamental mediante una perspectiva molecular de sistemas y problemas de interés astroquímico. Obviamente, los escenarios son complejos (granos amorfos con una gran variabilidad estructural y composicional, temperaturas extremadamente bajas, incidencia de radiación UV e impacto de rayos cósmicos, participación de fenómenos cuánticos como el efecto túnel...) con lo que los fenómenos de superficies pueden verse afectados y alterados en función de los entornos astrofísicos. No obstante, las investigaciones que contienen una contribución computacional ofrecen claves importantes sobre las etapas elementales que suceden en las superficies de los granos, que conducen en última instancia a una evolución química en el espacio. Conviene mencionar, no obstante, que toda la información obtenida se sostiene por resultados teóricos basados en modelos simplificados (especialmente las superficies) y dependientes también de las limitaciones del nivel de cálculo, con lo que las interpretaciones deben considerarse con un punto de precaución. Para mitigar tanto como sea posible estos puntos débiles es altamente recomendable realizar, para cada sistema, estudios de calibración preliminares tanto del modelo de superficie como de la metodología cuántica a utilizar para tener una certeza sobre la precisión de los cálculos.

A pesar del gran trabajo que se está haciendo en el campo de la astroquímica computacional de superficies, todavía quedan retos que abordar. Uno sería dedicado a la química de superficies que vaya más allá de los hielos. En el espacio hay una gran cantidad de materiales refractarios (no volátiles) tales como los silicatos, sulfuros de hierro, óxidos metálicos, filosilicatos, aluminosilicatos, fosfatos, carbonatos, entre otros. Muchos de ellos se encuentran en la fase sólida de cometas, meteoritos y granos interplanetarios, los cuales, además, contienen una gran cantidad de materia orgánica (especialmente en meteoritos). Así pues, entender la química que ocurre en las superficies de todos estos materiales cósmicos, y relacionarla con su contenido molecular, es una línea de investigación de gran interés para la comunidad. Debido a la complejidad en la modelización de las superficies de estos sistemas sólidos (compuestos iónicos, muchos de los cuales con aniones poliatómicos) y la gran cantidad de compuestos orgánicos identificados, una buena estrategia sería desarrollar procesos de automatización de generación de estas superficies y de los sistemas superficie/molécula y sus interacciones, quizás con técnicas de aprendizaje supervisado (*machine learning*). Además, todos estos materiales pueden poseer propiedades catalíticas, con lo que sería de interés investigar si estos materiales cósmicos podrían ser catalizadores químicos que activen algunas de estas moléculas y promocionar transformaciones químicas, favoreciendo la evolución química y el incremento de la complejidad molecular. Todo ello, además, tendría cabida no solo en la química de las nubes del medio interestelar sino también en un sentido

más amplio del espacio, ya que todos estos procesos pueden ocurrir en atmósferas planetarias, incluyendo exoplanetas, y (como se ha comentado en la Introducción) en galaxias externas más allá de la vía láctea, dándole así un sentido muy transversal a la química del universo.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del proyecto QUANTUMGRAIN (GA #865657) por parte del ERC y del proyecto ACO (GA #811312) por parte del MSCA pertenecientes al programa de investigación e innovación Horizons 2020 de la Unión Europea.

Bibliografía

- [1] C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, D. D. Thornton, W. J. Welch, *Phys. Rev. Lett.* **1968**, *21*, 1701-1705.
- [2] E. F. van Dishoeck, *Faraday Discuss.* **2014**, *168*, 9-47.
- [3] A. G. G. M. Tielens, *Rev. Modern Phys.* **2013**, *85*, 1021-1081.
- [4] E. Herbst, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 3344-3359.
- [5] B. A. J. a. e.-p. McGuire, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **2021**, *259*, 30.
- [6] T. Henning, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **2010**, *48*, 21-46.
- [7] A. P. Jones, M. Köhler, N. Ysard, M. Bocchio, L. J. A. Verstraete, *Astron. Astrophys.* **2017**, *602*, A46.
- [8] A. C. A. Boogert, P. A. Gerakines, D. C. B. Whittet, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **2015**, *53*, 541-581.
- [9] P. Caselli, C. Ceccarelli, *Astron. Astrophys. Rev.* **2012**, *20*, 1-68.
- [10] S. Kwok, *Astron. Astrophys. Rev.* **2016**, *24*, 8.
- [11] N. Kitadai, S. Maruyama, *Geosci. Frontiers* **2018**, *9*, 1117-1153.
- [12] C. Ceccarelli, P. Caselli, F. Fontani, et al., *Astrophys. J.* **2017**, *850*, 176.
- [13] C. Ceccarelli, C. Codella, N. Balucani, et al., **2022**, 13270, <https://arxiv.org/abs/2206>.
- [14] M. Ginolfi, L. Graziani, R. Schneider, S. Marassi, R. Valiante, F. Dell'Agli, P. Ventura, L. K. Hunt, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2017**, *473*, 4538-4543.
- [15] C. Ceccarelli, S. Viti, N. Balucani, V. Taquet, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2018**, *476*, 1371-1383.
- [16] G. Vidali, *Chem. Rev.* **2013**, *113* 8762-8782.
- [17] V. Wakelam, E. Bron, S. Cazaux, et al., *Mol. Astrophys.* **2017**, *9*, 1-36.
- [18] J. Navarro-Ruiz, M. Sodupe, P. Ugliengo, A. Rimola, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 17447-17457.
- [19] J. Navarro-Ruiz, J. Á. Martínez-González, M. Sodupe, P. Ugliengo, A. Rimola, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2015**, *453*, 914-924.
- [20] J. Navarro-Ruiz, P. Ugliengo, M. Sodupe, A. Rimola, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6873-6876.
- [21] E. F. van Dishoeck, E. Herbst, D. A. Neufeld, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 9043-9085.
- [22] G. Molpeceres, A. Rimola, C. Ceccarelli, J. Kästner, P. Ugliengo, B. Maté, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2019**, *482*, 5389-5400.
- [23] F. Dulieu, L. Amiaud, E. Congiu, J.-H. Fillion, E. Matar, A. Momeni, V. Pirronello, J. L. Lemaire, *Astron. Astrophys.* **2010**, *512*, A30.
- [24] S. Ioppolo, H. M. Cuppen, C. Romanzin, E. F. van Dishoeck, H. Linnartz, *Astrophys. J.* **2008**, *686*, 1474-1479.
- [25] Y. Oba, N. Watanabe, A. Kouchi, T. Hama, V. Pirronello, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 15792-15797.
- [26] C. Romanzin, S. Ioppolo, H. M. Cuppen, E. F. v. Dishoeck, H. Linnartz, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 084504.
- [27] T. Hama, N. Watanabe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 8783-8839.
- [28] N. Watanabe, A. Kouchi, *Progress Surf. Sci.* **2008**, *83*, 439-489.
- [29] N. Watanabe, A. Kouchi, *Astrophys. J.* **2002**, *571*, L173-L176.
- [30] A. Rimola, V. Taquet, P. Ugliengo, N. Balucani, C. Ceccarelli, *Astron. Astrophys.* **2014**, *572*, A70.
- [31] J. Ferrero, J. Enrique-Romero, B. Martínez-Bachs, C. Ceccarelli, N. Balucani, P. Ugliengo, A. Rimola, *ACS Earth Space Chem.* **2022**, *6*, 496-511.
- [32] E. Herbst, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2017**, *36*, 287-331.
- [33] K. I. Öberg, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9631-9663.
- [34] H. Linnartz, S. Ioppolo, G. Fedoseev, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2015**, *34*, 205-237.
- [35] L. Zamirri, P. Ugliengo, C. Ceccarelli, A. Rimola, *ACS Earth Space Chem.* **2019**, *3*, 1499-1523.
- [36] J. Enrique-Romero, A. Rimola, C. Ceccarelli, P. Ugliengo, N. Balucani, D. Skouteris, *ACS Earth Space Chem.* **2019**, *3*, 2158-2170.
- [37] A. Rimola, D. Skouteris, N. Balucani, C. Ceccarelli, J. Enrique-Romero, V. Taquet, P. Ugliengo, *ACS Earth Space Chem.* **2018**, *2*, 720-734.
- [38] J. Enrique-Romero, C. Ceccarelli, A. Rimola, D. Skouteris, N. Balucani, P. Ugliengo, *Astron. Astrophys.* **2021**, *655*, A9.
- [39] J. Enrique-Romero, A. Rimola, Ceccarelli, P. Ugliengo, N. Balucani, D. Skouteris, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **2022**, *259*, 39.
- [40] D. Bockelée-Morvan, N. Biver, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2017**, *375*, 20160252.
- [41] S. Pizzarello, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 231-237.
- [42] J. M. Trigo-Rodríguez, A. Rimola, S. Tanbakouei, V. C. Soto, M. Lee, *Space Sci. Rev.* **2019**, *215*, 18.
- [43] C. Le Guillou, S. Bernard, A. J. Brearley, L. Remusat, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2014**, *131*, 368-392.
- [44] V. Vinogradoff, C. Le Guillou, S. Bernard, L. Binet, P. Cartigny, A. J. Brearley, L. Remusat, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2017**, *212*, 234-252.
- [45] V. Vinogradoff, S. Bernard, C. Le Guillou, L. Remusat, *Icarus* **2018**, *305*, 358-370.
- [46] L. Rotelli, J. M. Trigo-Rodríguez, C. E. Moyano-Camero, E. Carota, L. Botta, E. Di Mauro, R. Saladino, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 38888.
- [47] V. Cabedo, J. Llorca, J. M. Trigo-Rodríguez, A. Rimola, *Astron. Astrophys.* **2021**, *650*, A160.
- [48] R. Santalucia, M. Pazzi, F. Bonino, M. Signorile, D. Scarano, P. Ugliengo, G. Spoto, L. Mino, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 7224-7230.
- [49] A. Rimola, S. Ferrero, A. Germain, M. Corno, P. Ugliengo, *Minerals* **2021**, *11*, 26.
- [50] M. P. Collings, V. L. Frankland, J. Lasne, D. Marchione, A. Rosu-Finsen, M. R. S. McCoustra, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2015**, *449*, 1826-1833.
- [51] M. P. Collings, M. A. Anderson, R. Chen, J. W. Dever, S. Viti, D. A. Williams, M. R. S. McCoustra, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2004**, *354*, 1133-1140.
- [52] R. T. Garrod, *Astrophys. J.* **2013**, *778*, 158.
- [53] H. J. Fraser, M. P. Collings, J. W. Dever, M. R. S. McCoustra, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2004**, *353*, 59-68.

- [54] M. Minissale, Y. Aikawa, E. Bergin, et al., *ACS Earth Space Chem.* **2022**, *6*, 597-630.
- [55] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1652-1671.
- [56] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, et al., *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1360.
- [57] S. Ferrero, L. Zamirri, C. Ceccarelli, A. Witzel, A. Rimola, P. Ugliengo, *Astrophys. J.* **2020**, 904, 11.
- [58] J. Perrero, J. Enrique-Romero, S. Ferrero, C. Ceccarelli, L. Podio, C. Codella, A. Rimola, P. Ugliengo, *Astrophys. J.* **2022**, 938, 158.
- [59] A. Rimola, M. Sodupe, P. Ugliengo, *Life* **2019**, *9*, 10.
- [60] J. Enrique-Romero, A. Rimola, C. Ceccarelli, N. Balucani, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2016**, 459, L6-L10.
- [61] J. Enrique-Romero, S. Álvarez-Barcia, F. J. Kolb, et al., *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2020**, 493, 2523-2527.
- [62] M. K. McClure, W. R. M. Rocha, K. M. Pontoppidan, et al., *Nature Astron.* **2023**.
- [63] S. Pantaleone, J. Enrique-Romero, C. Ceccarelli, S. Ferrero, N. Balucani, A. Rimola, P. Ugliengo, *Astrophys. J.* **2021**, 917, 49.

