

03021
10



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES BIOMEDICAS

FACULTAD DE MEDICINA

“EFECTOS DEL CONJUNTO BASE EN
LAS GEOMETRIAS Y ENERGIAS
DE LA REACCION INTERESTELAR
 $\text{HN}=\text{CH}_2 + \cdot \text{CN} \rightarrow \text{H}_2\text{N}=\text{C}(\cdot)\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$
CALCULADAS CON EL METODO B3LYP”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
LICENCIADO EN INVESTIGACION
BIOMEDICA BASICA
P R E S E N T A

HECTOR MARLOSTI MONTIEL MOLINA

ASESOR: DR. VLADIMIR A. BASIUK

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

2003



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A mis papás

A Falgery y Mandussi

**EFFECTOS DEL CONJUNTO BASE SOBRE LAS GEOMETRÍAS Y
ENERGÍAS DE LA REACCIÓN INTERESTELAR**



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Héctor Marlosti Montiel Molina
Asesor: Dr. Vladimir A. Basiuk
Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

ÍNDICE

RESUMEN	4
INTRODUCCIÓN	5
PARTE I. ORIGEN DE LA VIDA	
EVOLUCIÓN DEL SISTEMA SOLAR	6
La formación de los planetas	7
LA QUÍMICA EN LAS GALAXIAS Y LOS SISTEMAS PLANETARIOS	8
La síntesis de los elementos químicos	9
El Medio Interestelar	10
Nubes Difusas y Nubes Translúcidas	11
Las NM en sus regiones quiescentes	14
Centros de formación estelar en las NM	14
Objetos estelares jóvenes	15
Discos protoplanetarios	16
LA TIERRA PRIMITIVA	17
El Hadeano	17
La época en que apareció la vida sobre la Tierra	19
OTROS LUGARES EN EL SISTEMA SOLAR	20
Planetas y satélites	20
Cometas y meteoritos	22
LAS DISTINTAS HIPÓTESIS ACERCA DEL ORIGEN DE LA VIDA	23
PARTE II. QUÍMICA CUÁNTICA COMPUTACIONAL	
LOS MÉTODOS <i>AB INITIO</i>	27
El método Hartree-Fock	28
La selección del conjunto base	29
Correlación electrónica	32

LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD	32
Desarrollo	32
El Método	34
OBJETIVOS	36
MÉTODOS	38
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
Criterios de evaluación	39
Parámetros energéticos	39
Parámetros geométricos	43
CONCLUSIONES	50
APÉNDICES	
A. Significado de siglas y algunos términos empleados.	51
REFERENCIAS	52

RESUMEN

El estudio del origen de la vida ha tenido múltiples frentes a lo largo de la historia, uno de los más activos ha sido la búsqueda de moléculas orgánicas en el Universo. Fuera del Sistema Solar, las nubes moleculares del medio interestelar son las regiones del Universo con mayor riqueza en moléculas orgánicas. Sin embargo, no se ha podido detectar en ellas a ningún aminoácido, ni siquiera al más simple, la glicina.

Debido a que las condiciones de las nubes moleculares son muy difíciles de recrear, no se han podido hacer experimentos encaminados a investigar la formación de aminoácidos a partir de moléculas que sí están presentes en estas regiones. Es así que, los estudios con métodos de química cuántica son deseables para explorar la viabilidad de reacciones de formación de aminoácidos en estas zonas del medio interestelar.

El nivel de teoría que se ocupe para realizar estos estudios, compromete al tiempo de cómputo necesario para llevarlos a cabo, éste costo computacional sólo es justificable si existe una mejoría en la precisión de los cálculos. Los métodos de la teoría del funcional de la densidad y en particular el método B3LYP han comprobado ser muy eficientes en cuanto a exactitud y tiempo. Sin embargo, esta eficiencia también depende del número y tipo de funciones base que se empleen para los cálculos.

En particular, para el tipo de reacciones que nos interesa, no se ha localizado el conjunto base a partir del cual el error en los cálculos ya es tan pequeño, que no es necesario invertir días de cómputo con el uso de conjuntos base todavía más complejos.

Para facilitar una selección racional del conjunto base en los estudios con B3LYP de las reacciones orgánicas en las nubes interestelares, en este trabajo se estudiaron los efectos que tienen 25 conjuntos base de frecuente empleo en química cuántica (21 conjuntos base de Pople y 4 conjuntos base de Dunning consistentes para correlación), sobre las energías de los principales puntos estacionarios y las geometrías del estado de transición principal de la reacción interestelar:



Los resultados presentados aquí, muestran que para estimados energéticos, el conjunto base más recomendable es el 6-31+G(d,p) o a lo más el 6-311G(d,p). El agregar más polarización y el incluir funciones difusas tanto en los átomos pesados como en los hidrógenos, no causan cambios substanciales en las energías y parámetros geométricos como longitudes y ángulos de enlace. Empezando con el 6-31G(d), las longitudes y ángulos de enlace convergen dentro de 0.01 Å y 1°, respectivamente, por lo que se recomienda su empleo para la preoptimización de geometrías.

INTRODUCCIÓN

Esta introducción pretende dar un panorama completo de lo que está en el fondo de este trabajo, si bien se puede pensar que cae en el exceso, he considerado que resulta interesante el tener información de aquí y de allá que se conecte con el proyecto en general.

En la Parte I se expone mucho del conocimiento relevante al origen de la vida, la posición adoptada en este trabajo es que la formación de las moléculas con las cuales se polimerizan las macromoléculas biológicas se da en las nubes moleculares del medio interestelar, y que en particular se dió también en la que nube madre del Sistema Solar. Es preciso entonces, conocer algo de la química del Universo, desde la síntesis de los elementos, hasta qué moléculas se encuentran en aquellas regiones del Universo donde se están llevando a cabo fases avanzadas en la formación de sistemas planetarios. Por otro lado, para tener una visión más completa, se presentan varios escenarios (que de cualquier modo no son excluyentes del origen interestelar de la química prebiótica, sino talvez complementarios), como la misma Tierra primitiva u otros planetas y objetos del Sistema Solar, donde se pudieron llevar a cabo procesos tempranos o tardíos encaminados a la aparición de la vida en la Tierra. Finalmente se mencionan algunas de las hipótesis que hay sobre el origen de la vida.

Aunque la espectroscopía nos ha revelado una gran cantidad de especies moleculares en el medio interestelar, es posible que al menos por ahora, muchas moléculas más complejas no sea posible detectarlas. Dado el nivel de precisión y eficiencia actuales de los estudios teóricos para reacciones químicas, es de esperar que puedan ayudar mucho al esbozo de los mecanismos y viabilidad de muchas reacciones hipotéticas que partan de especies químicas ya encontradas en las nubes interestelares. Éste trabajo apunta en su totalidad en esa dirección, en la Parte II de esta introducción se presentan las bases de la teoría con la que estos estudios se llevan a cabo, la aplicación es a nivel computacional, por lo que la eficiencia en el tiempo de cómputo es primordial para llevar a cabo los estudios, la idea del presente trabajo es encontrar el punto de encuentro entre precisión y tiempo de cómputo para los estudios de reacciones de formación de aminoácidos.

PARTE I. ORIGEN DE LA VIDA

El origen de la vida ha sido y sigue siendo una de las incógnitas más importantes por resolver. La naturaleza del problema invitó a proponer toda una gama de hipótesis y doctrinas a lo largo de la historia, que sólo el acumulación de conocimiento experimental se ha encargado de modificar notablemente; y es que cabe preguntarse ¿cómo estar seguros de que alguna de las hipótesis es la, ó las correctas? Habrá quienes estén satisfechos con un razonamiento bien estructurado y que se acople al mayor número de evidencias posible, pero también habrá quienes necesiten de una “prueba final” que consista en recrear las condiciones que la hipótesis y las evidencias dictan y entonces ver si surge “la vida” (cualquiera que sea la definición de ésta que ellos adopten), y ¿por qué no?, habría también que considerar a aquellas personas que tengan buenas razones para aún así dudar de si lo que el experimento arrojó fue lo que realmente ocurrió hace miles de millones de años.

Obviamente, cualquiera que fuese la posición adoptada, siempre y cuando sea constructiva, es de lo más fundamental para ir esclareciendo el panorama de continuar con la recolección de datos y evidencias. Mientras esto sucede, resulta interesante revisar en que punto se encuentra el conocimiento sobre el tema.

EVOLUCIÓN DEL SISTEMA SOLAR

Una discusión acerca de la aparición de la vida en la Tierra primitiva se debe poner en el contexto de la formación del Sistema Solar.

Nuestro conocimiento al respecto parte de investigaciones de diversas índoles. Como ejemplos están los progresos en las técnicas isotópicas sobre rocas ígneas y metamórficas que han permitido que el registro geológico esté bastante más dilucidado; hay información de relevancia concerniente a hace 4500 millones de años (MA) y se sabe mucho más de los eventos tectónicos y petrológicos del Precámbrico. Sin embargo el registro terrestre bien preservado llega hasta hace 3800 MA, por lo que el estudio de entidades sin actividad como la Luna y los asteroides se tornó fundamental para cubrir parte de la laguna. Aunado a estos estudios, están las observaciones de los sitios donde se lleva a cabo la formación de estrellas semejantes al Sol, así como de discos protoplanetarios y de planetas gigantes extrasolares.

El llamado modelo estándar de la formación del Sistema Solar¹ es bastante flexible, y aunque se exponga declarativamente, se debe tomar más como una pauta para futuras investigaciones que como hechos establecidos, pues sólo en algunos puntos se tiene respaldo fehaciente y en muchos eslabones existe diversidad de opiniones. De acuerdo con este modelo, el Sol se formó hace 4600 MA a partir de la inestabilidad gravitacional en un centro frío (10 K) de una nube molecular interestelar densa (ver p.17), la incorporación de masa por fuerza gravitacional provocó que el objeto en formación fuera rotando, y la continuidad del proceso se dió gracias a la distribución de masa en esa región, de manera que la agregación por gravedad pudo ir venciendo la presión gaseosa y magnética.

El modo más común de colapso gravitacional en una nube con estas características llevaría a que el objeto se fragmente y de origen a un grupo heterogéneo de protoestrellas, que pasarían a formar sistemas binarios o múltiples (incluso ciertas anomalías isotópicas en meteoritos favorecen esta versión), sin embargo si la rotación es suficientemente lenta, se incrementa la posibilidad de un sistema con una sola estrella. Aún así, el proto-Sol requirió de un mecanismo para transferir el exceso de momento angular que iba adquiriendo (por ejemplo a través de flujos bipolares, torcas, viscosidad en el medio, etc²). Sea cual fuere este mecanismo, el gas y polvo que se iban precipitando sobre el objeto en formación liberaban su energía cinética en forma de calor, ocasionando un aumento gradual en la temperatura y presión, que al llegar a algunos miles de Kelvin convirtió al proto-Sol en una fuente de radiación infrarroja² (a dicho estadio se le denomina objeto estelar joven –OEJ-).

Después de un MA de estar acumulando masa, el proto-Sol “empezó a ser visible”, ya que en sus alrededores la densidad de la nube molecular comenzó a disiparse, ésta es la fase de T-Tauri (por el primer objeto de estas características en ser descrito). En esta etapa la protoestrella ya estaba cerca de su masa final e inmersa en el centro de un disco llamado nebulosa solar. Hubieron de pasar 50 MA para que por fin alcanzara las condiciones necesarias de temperatura y presión que le permitieron al Sol empezar a brillar. Fue así que inició la fusión de hidrógeno, la cual se lleva a cabo en el núcleo solar, y tiene como frutos la formación de helio y fotones altamente energéticos, mismos que son responsables de su luminosidad. Las estrellas pasan en esta etapa la mayor parte de su vida (hasta el 90%). En el diagrama Hertzsprung-Russell (HR) de temperatura-luminosidad, estas estrellas son las que forman la Secuencia Principal. El Sol en este momento está a la mitad de su trayecto por esta secuencia, una vez que la cantidad de hidrógeno disponible llegue a cierto nivel, habrá de expandirse en una gigante roja, mientras que su núcleo volverá a contraerse e iniciará de nuevo la realización de reacciones de fusión, sólo que esta vez a partir del helio acumulado.

LA FORMACIÓN DE LOS PLANETAS.

En lo que se refiere a la nebulosa solar, en ella primero se formaron objetos de algunos km de diámetro llamados planetésimos, ya sea por cohesión no gravitacional ó por inestabilidad gravitacional a partir de partículas rocosas de distintos tamaños (los granos de polvo de la nube interestelar madre) y cuya composición dependía de la distancia al Sol y de la dinámica intrínseca del disco.

Los planetas internos: Mercurio, Venus, Tierra y Marte se formaron debido a colisiones entre planetésimos que daban origen a objetos cada vez más grandes, este proceso bien pudo llevarse 500 MA, ya que la velocidad de crecimiento dependía de la densidad de planetésimos, la cual por supuesto disminuía con el tiempo. Asimismo, la radiación (de alta energía) y el viento solares provocaron que la cantidad de gas aminorara. Observaciones muestran que el gas del disco puede desaparecer en un periodo de 1 a 30 MA, por lo que los planetas internos no alcanzaron a tener la masa suficiente para capturar algo de él. Júpiter, Saturno, Urano y Neptuno surgieron posiblemente de inestabilidades gravitacionales², por lo cual la formación de sus núcleos fue tan rápida que les permitió incorporar parte del gas antes de que desapareciera del disco; simulaciones numéricas² muestran que la temperatura es crítica

para que las inestabilidades gravitacionales perduren y den origen a los núcleos de éstos planetas gaseosos gigantes. Se cree que Urano y Neptuno perdieron la mayor parte de su gas debido a la radiación ultravioleta de un quasar⁶. Plutón por su parte, es mucho más rocoso que sus vecinos por lo que su origen es más incierto. El resto de los planetesimos rocosos de la parte interior de la nebulosa solar permanecen hoy día como asteroides, mientras que los planetesimos de hielos de la parte externa se encuentran como cometas en sitios como el Cinturón de Kuiper y la nube de Oort.

LA QUÍMICA DE LAS GALAXIAS Y LOS SISTEMAS PLANETARIOS

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

La figura 1 muestra, en el marco galáctico, el ciclo evolutivo del cual forman parte los sistemas planetarios. Es gracias a la potencia de las técnicas espectroscópicas, que se puede obtener información muy valiosa sobre la química de todas estas regiones.

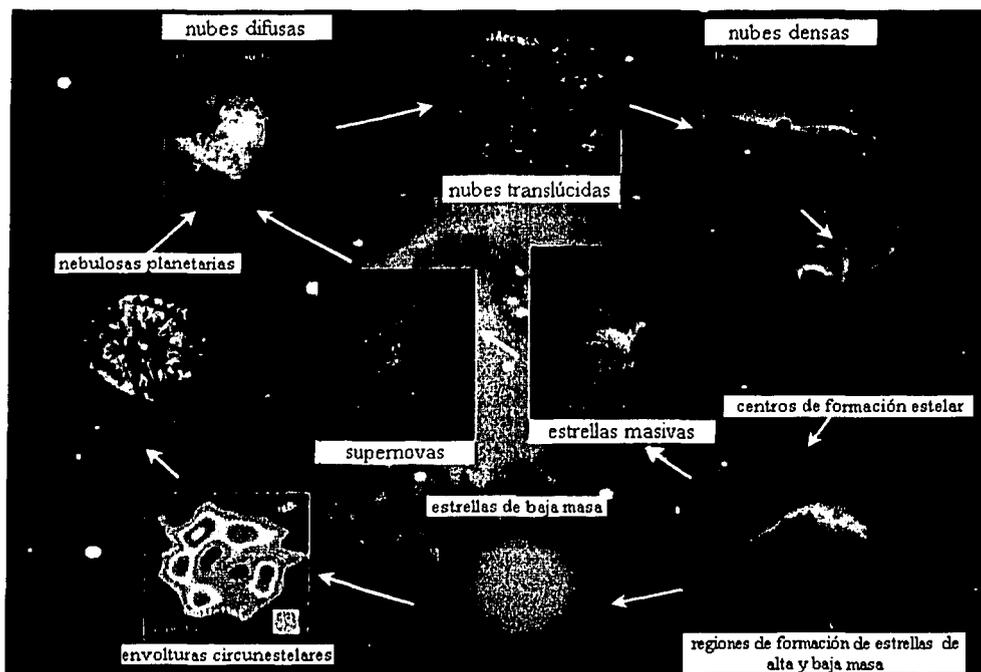


FIGURA 1. Ciclo evolutivo medio interestelar – sistemas planetarios.

De acuerdo con este esquema, parte de la composición química de aquellas zonas del medio interestelar donde alguna vez hubo una estrella cercana, es consecuencia justamente del tipo de estrella que habitó en esa región (en particular de la clase de muerte que ésta sufriera, la cual depende de su masa). A su vez, las condiciones de las nubes interestelares en donde nació, definieron que tipo de estrella iba a ser. Así se puede continuar durante un cierto número de ciclos de generación estelar hasta llegar a la formación de las galaxias y finalmente al Big Bang. Implícitamente en este

desarrollo están las estrellas que tuvieron a bien acompañarse de planetas, es claro pues, que la química de los sistemas planetarios está relacionada fuertemente con este proceso evolutivo.

El origen de la variedad atómica y molecular, presentes en el momento de formación de los sistemas planetarios, se puede separar en cuatro fases fundamentales: el Big Bang, las reacciones estelares, las supernovas y las reacciones en las nubes interestelares.

LA SÍNTESIS DE LOS ELEMENTOS QUÍMICOS.

Es válido decir que todo el H (deuterio incluido) y mucho del He del Universo se formaron durante el Big Bang. La otra parte del He, se sintetiza en las estrellas por fusión de hidrógeno. De la masa bariónica de las galaxias, $\frac{3}{4}$ partes es hidrógeno y $\frac{1}{4}$ parte helio, el resto de los elementos sólo conforman una traza. Parte del litio también se formó en el Big Bang, pero además puede sintetizarse en las etapas finales de aquellas estrellas que ya están en la fase de fusión de He.

El trío Li, Be y B es fácilmente destruido² via la captura de sus protones en el interior de las estrellas debido a que tienen un número reducido de electrones y a la gran estabilidad que tienen las partículas alfa (2 protones y 2 neutrones), las cuales pueden surgir fácilmente a partir de estos elementos debido a la proximidad en sus configuraciones nucleares. Por otro lado, la síntesis de estos tres elementos está dada por rayos cósmicos y neutrinos de alta energía sobre núcleos de C, N y O (en reacciones donde el impacto provoca que se expelan nucleones) en el medio interestelar. Las reacciones de fusión nuclear que se llevan a cabo en las estrellas, dan cuenta de la abundancia de los siguientes elementos, hasta llegar al grupo del Fe. Los núcleos de los isótopos con masas alrededor de 60 son los más fuertemente unidos y se les llama el grupo del Fe. El agregar más masa a estos núcleos implica un gasto de energía neto, por lo que las reacciones de fusión se estacionan al llegar a la síntesis de estos isótopos, de los cuales el más abundante es precisamente el ⁵⁸Fe, aunque el más estable es el ⁶²Ni.

A continuación, se muestra una tabla que señala la cadena de reacciones nucleares o de nucleosíntesis, que llevan a cabo las estrellas de manera sucesiva en sus núcleos durante toda su evolución, hasta donde su masa se los permita:

Combustible	Productos	Temperatura (Kelvin)	Masa mínima (masas solares)
H	He	$10-30 \times 10^6$	0.1
He	C, N, O	200×10^6	1
C	O, Ne, Na, Mg	800×10^6	1.4
Ne	O, Mg	1.5×10^9	5
O	Mg a S	2×10^9	10
Si	Fe, Ni	3×10^9	20

TABLA 1. Reacciones de fusión nuclear en las estrellas, para que una estrella pase al siguiente nivel de fusión (filas) se requiere de una temperatura de ignición (tercera columna), la cual se alcanza sólo si la estrella posee una masa mínima (cuarta columna).

Cada paso sucesivo de la cadena de combustión nuclear utiliza las “cenizas” del proceso previo como combustible, y cada etapa requiere de una mayor temperatura para que las reacciones procedan (Tabla 1). Como la cantidad de combustible en cada paso va disminuyendo, y las temperaturas y densidades van en aumento, cada vez le toma menos tiempo a las estrellas muy masivas utilizar el siguiente combustible, por lo que las últimas etapas llegan a cubrirse en el lapso de unos meses. Las reacciones nucleares se dan por diversos mecanismos: captura de núcleos de helio, de protones, de neutrones, ó de núcleos de deuterio. La frecuencia con la que ocurren es distinta para cada mecanismo, por ejemplo el ^{19}F se puede formar cuando un núcleo de ^{16}O captura dos neutrones y un protón, sin embargo como estos procesos no son tan frecuentes como la captura de núcleos de helio, el ^{19}F no es tan abundante como el ^{20}Ne o el ^{24}Mg .

Algunos tipos de estrellas gigantes muy evolucionadas (estrellas AGB en el diagrama HR) llevan a cabo síntesis de elementos pesados. A través de pulsos térmicos de convección entre las capas de fusión, se crean flujos ricos en neutrones por intermedio de especies como ^{13}C , ^{22}Ne , ^{25}Mg . Estos neutrones son aceptados por núcleos (empezando por el ^{58}Fe) y en proceso muy lento se van creando elementos cada vez más pesados, algunos son radioactivos y decaen en isótopos más estables. El ^{209}Bi tiene el núcleo más pesado no radioactivo que se conoce y por tanto es el último que se puede obtener por esta vía. En una gran variedad de meteoritos se han encontrado partículas de polvo, que de acuerdo al contenido de ^{26}Al , ^{41}Ca , ^{60}Fe , y ^{107}Pd que muestran, pueden haber sido inyectados por una de estas estrellas que se encontraba en la vecindad de la nebulosa solar⁸.

Cuando una estrella muy masiva muere, su colapso gravitacional puede dar origen a una estrella de neutrones o a un hoyo negro, lo cual va por lo general acompañado de una explosión de supernova. En estas explosiones un gran flujo de neutrones provenientes de núcleos desintegrados por la explosión, bombardea a los distintos tipos de núcleos disponibles, formándose rápidamente (en 15 minutos) los elementos más pesados que existen naturalmente (^{232}Th , ^{238}U , ^{242}Pu , etc). La desintegración inmediata que provocaría el exceso de neutrones se impide gracias al gran flujo de neutrinos que también acompaña a la explosión, el cual hace posible la conversión de neutrones a protones vía la interacción débil.

Los elementos pesados son importantes para el mantenimiento de la vida, los elementos radioactivos son responsables de la actividad terrestre, ya que cuando estos elementos decaen radioactivamente, calientan el manto, volviéndolo fluido. Mientras que algunos elementos pesados intervienen directamente en procesos biológicos, como el zinc, que es cofactor de algunas proteínas, o el selenio, que forma parte del aminoácido seleniocisteína, el cual está codificado genéticamente. Todos ellos provienen de alguna supernova que contaminó el medio interestelar de donde se formó el Sistema Solar.

EL MEDIO INTERESTELAR.

El medio interestelar (MI) abarca cerca del 10% de la masa bariónica del universo y la evolución de ciertas zonas que lo conforman cierran el ciclo entre la muerte y el nacimiento de las estrellas (fig. 1), es decir, estas regiones son el lugar de nacimiento de

los sistemas planetarios y es por eso que el estudio de la química que se lleva a cabo en ellas, es relevante para un mejor entendimiento de las posibles circunstancias que dieron pie a la aparición de la vida en la Tierra, como es el caso de la composición de las atmósferas primitivas, y del efecto que tuvieron en ellas los bombardeos de cometas y asteroides en la última etapa de acrecentamiento planetario.

El MI más interesante desde el punto de vista químico es aquel que fue contaminado de elementos pesados por una supernova, y las distintas etapas por las que pasa se clasifican de acuerdo a su temperatura en:

- a) las cavidades calientes ($\sim 10^6$ K), de muy baja densidad. Son los remanentes de supernovas, y no contienen moléculas,
- b) el gas internuboso templado ($\sim 10^3$ - 10^4 K) que es mayormente neutro (llamadas regiones HI, -hidrógeno atómico neutro-), o muy ionizado (regiones HII -hidrógeno atómico ionizado-), y
- c) las nubes interestelares (10-120 K), compuestas por gas y polvo.

Éstas últimas, se subdividen de acuerdo a su densidad en: nubes densas, nubes translúcidas y nubes difusas (fig. 1). Es en las nubes densas, también llamadas nubes moleculares (NM), nubes oscuras o nubes frías, en donde por lo normal nacen las estrellas y como lo indica uno de sus nombres, donde existe la principal diversidad molecular.

Las Tablas 2 y 3, muestran las moléculas que han sido localizadas en las distintas regiones de MI. Las frecuencias a las que se detectan están en la región de radio y microondas, debido a sus transiciones rotacionales. También se emplea absorción en infrarrojo para detectar las huellas de transiciones ro-vibracionales de moléculas no polares.

Nubes difusas y nubes translúcidas. Las nubes difusas son tenues concentraciones de materia interestelar, con densidades del orden de 10 - 10^2 átomos cm^{-3} y temperaturas promedio de 100-120 K². Su nombre parte del hecho de que permiten pasar fácilmente a la radiación UV. Parte de esta radiación causa fotoionización y fotodisociación de átomos y moléculas. Mientras que mucha de la radiación correspondiente a más de 13.59 eV es absorbida por el hidrógeno que se ioniza cerca de las estrellas¹⁰, por lo que no es un factor para la química de las nubes interestelares. Es de esperar entonces, que gran parte del C, Si, S y Mg de las nubes esté ionizado, ya que sus potenciales de ionización son menores a los del hidrógeno (entre 7 y 11 eV), mientras que el N y O (13-14 eV) están en forma neutra. La mayor parte de moléculas detectadas sin ambigüedad son de pocos átomos (siendo el H₂ la molécula predominante, al igual que para los otros dos tipos de nubes) y aunque se han detectado estructuras que asemejan hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), éstas muy probablemente no se formaron *in situ*, sino que fueron inyectadas por vientos provenientes de estrellas ricas en carbono o que erosionaron materia carbonácea sólida a su paso.

Al respecto de las nubes translúcidas, se sugiere son el puente natural entre las difusas y las densas; sus densidades son moderadas (10^2 - 10^3 átomos cm^{-3}) y temperaturas entre 50-100 K¹¹. Entre las características que más resaltan está la significativa abundancia de CH₂ comparada con las regiones menos densas.

<p>1. moléculas diatómicas</p> <p>H₂(IR) CC(IR) CN CP CO CS SiC* SiN* SiO SiS NP NU NS SO</p>	<p>6. moléculas cíclicas</p> <p>SiC₂ SiC₃ C₃H C₂H₄O C₂H₂ HAPs</p>	<p>10. isómeros estructurales</p> <p>c-C₃H₂ 1-C₃H₂ c-C₃H 1-C₃H HCN HNC CH₃CN CH₃NC HCO⁺ HOC⁺ MgCN MgNC HCCCN HCCNC HNCNC CH₃COOH HCOOCH₃ HOCH₂HCO CH₃CHO c-C₂H₂O C₂H₃OH</p>
<p>2. halogenuros y pseudohalogenuros</p> <p>HF HCl NaCl KCl NaCN MgCN MgNC AlF AlCl SiCN</p>	<p>7. moléculas con oxígeno y carbono</p> <p>CH₃OH H₂CO HCOOH C₂H₅OH CH₃CHO CH₃COOH HCOOCH₃ C₂H₅OH HCCCHO CH₃COCH₃ CH₃OCCH₃ CO CO₂ HCO C₂O C₂O C₂O</p>	<p>11 otras moléculas</p> <p>SO₂ OCS N₂O HNO HCONH₂ HNCO HNCN H₂NCH₂COOH(?)</p>
<p>3. hidruros</p> <p>CH₄(IR) NH₃ H₂O CH NH(UV) OH SiH₄ (IR) H₂S CH₂ NH₂ SH CH₃ H₂CCO</p>	<p>HOCH₂HCO</p>	
<p>4. hidrocarburos de capa cerrada</p> <p>CH₄(IR) C₂H₄ (IR) C₂H₂(IR) CH₃ClH C₄H₆^r HCCCCII HCCCCCH CH₃CCCCH</p>	<p>8 moléculas con azufre y carbono</p> <p>CH₃SH H₂CS CS C₂S C₂S</p>	
<p>5. moléculas de cadena larga</p> <p>CH₂(C=C)_nH n = 1, 2 HC_n n = 1-8 H(C-C)_nH n = 2, 4 C_n n = 2 (IR), 3 (IR, UV), 5 (IR) H(C=C)_nCN n = 1-5 (C=C)_nCN n = 1, 2 CH₂(C=C)_nCN n = 1, 2 H₂C_n n = 3, 4, 5 C_nO n = 1, 2, 3, 5 C_nS n = 1, 2, 3, 5(?) C_nSi n = 1, 4</p>	<p>9. moléculas con nitrógeno y carbono</p> <p>HCN CHCN C₂H₃CN CH₂CN C₂H₅CN CH₂CN CH₃NH₂ H₂CNH H₂CN H₂CN</p>	<p>12. iones</p> <p>CH⁺(VIS) CO⁺ SO⁻ HCO⁺ HCS⁺ HCN⁺ HOC⁺ H₃⁺(IR) HCNH⁺ HOCO⁺ H₂O⁺ H₂COH⁺ HC₂NH⁺</p>

13

TABLA 3. ESPECIES PRESENTES EN LA LA FASE GASEOSA DE LAS NUBES MOLECULARES

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las nubes moleculares (NM) en sus regiones quiescentes. Mientras que en los dos anteriores tipos de nubes, la química es de carácter fotónico, en las NM el flujo UV cae de 10^8 fotones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ (en la parte más externa y que es menos densa $\sim 10^2$ átomos cm^{-3}) a 10^3 fotones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ (en el centro de la nube), gracias a la armadura que resultan ser los nubes. De hecho la mayor parte del flujo UV es ocasionado por hidrógeno molecular ionizado por rayos cósmicos (H_2^+), el cual al recombinarse con electrones del campo de radiación cósmica es llevado a un estado excitado del cual decae liberando fotones en el UV y el visible. La extinción en el visible es tan eficiente y las temperaturas son tan bajas, que en las imágenes astronómicas las NM aparecen como regiones negras sobrepuestas al fondo de estrellas. En gran contraste con las difusas, la ionización fraccionaria en las nubes densas es de únicamente 10^{-6} - 10^{-8} ; esto se refleja muy bien en la densidad significativa de átomos de C neutros en nubes moleculares como Orión A¹² y TMC-1¹³ entre otras, con proporciones de 0.05-0.2 C/CO. El CO es la segunda molécula más abundante (CO/H₂ igual a 10^4) seguida por el radical $\cdot\text{OH}$. Además existe una gran variedad de cadenas de carbono insaturadas: cianopoliienos, carbenos cumulenos, así como terminadas en H, N, O, S. Es de destacar también la abundancia de moléculas cíclicas como el c-C₃H₂ y el c-C₃H. El cianopentacetileno por su parte, es la molécula más grande detectada a la fecha (se halló en TMC-1).

La síntesis molecular se lleva a cabo tanto en la fase gaseosa como en los granos de polvo. El H₂ se forma principalmente en las superficies de los granos de polvo, pues en ellas la probabilidad de colisión entre dos átomos de H es mayor que en la fase gaseosa. Los procesos químicos en la parte más quiescente de las NM son predominantemente de naturaleza ión-molécula, e impulsadas por la ionización de H₂ causada por rayos cósmicos. La química de estas regiones se caracteriza además, por contener especies normalmente consideradas como altamente reactivas (radicales, iones, isómeros reactivos y especies insaturadas). Aunque el ambiente es reductor, la mayoría de las moléculas son insaturadas, pues a bajas temperaturas, la cinética de reacciones como la adición de carbono tiende a resultar en la pérdida de hidrógeno en la molécula; además, muchos iones de hidrocarburos tienen barreras altas para la rehidrogenación por H₂¹⁴. Un indicador clásico de la química ión-molécula es una proporción alta en la abundancia isocianuro-cianuro (HNC/HCN).

Es de esperarse que distintas capas de hielo se vayan depositando sobre los granos de polvo, conforme las regiones donde se encuentren, dentro de las NM, se enfríen. Posiblemente el hielo de H₂O (el más abundante), seguido de los de otras moléculas polares (metanol, etc.), son los primeros en establecerse, Y a 20 K, las especies más volátiles como el CO, N₂ y O₂ forman las últimas cubiertas. En general, bajo estas condiciones, sólo los átomos más ligeros tienen la suficiente movilidad para reaccionar. La resolución espectroscópica actual no permite conocer la composición fina de los granos de polvo. Se ha teorizado que la alineación de granos "cilíndricos" por campos magnéticos externos, es lo que ha dado origen a la luz polarizada que abunda en el plano de la galaxia.

Centros de formación estelar en las NM. La mayor densidad de una NM está en su centro y aunque hay poca evidencia de que alguno de éstos esté rotando o colapsándose, la teoría indica que aquí se originan estrellas, tanto masivas como de poca masa. El colapso dinámico eleva la temperatura y la presión. El inventario molecular de los centros ya calientes está dominado por moléculas saturadas como: CH₃OH, C₂H₅OH,

CH_3COCH_3 , CH_4 , H_2O y NH_3 , los cuales están en mayor cantidad por un factor de 10^3 - 10^5 con respecto a las zonas quiescentes de las NM^{L5}. Estas regiones contienen además una gran variedad de epóxidos, aldehídos, cetonas y ácidos. Las únicas moléculas insaturadas que se han encontrado hasta ahora son cianoacetileno (HCCCN) y cianuro de vinilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$)^{L6}; con excepción del radical etinilo (C_2H), ninguna cadena de carbono que termine con hidrógeno (C_nH) ha sido encontrado. Las temperaturas en estos centros subliman los hielos y pueden tener lugar un gran número de reacciones.

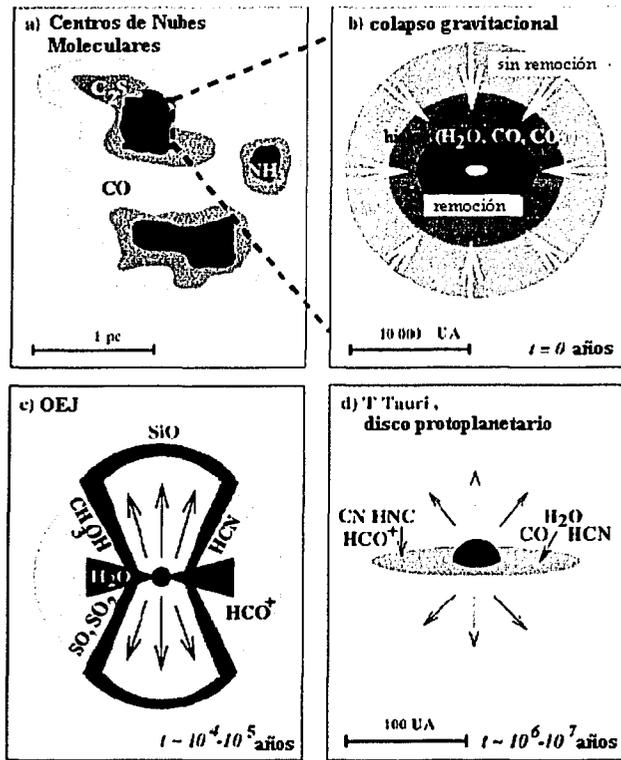
Debido a que las reacciones en fase gaseosa no pueden dar cuenta de las densidades observadas para moléculas saturadas, se ha sugerido que estas especies se sintetizan en los granos de polvo en las fases de 10 K y son sublimadas posteriormente en los centros calientes. Estudios que emplean al formaldehído y moléculas deuteradas como indicadores apoyan estas ideas. Dependiendo si el spin protónico es paralelo o antiparalelo, el formaldehído está en orto (o) o en para (p), como la interconversión no es posible que se dé por colisiones, la proporción entre ambos señala la temperatura de formación, a mayor temperatura, mayor es el cociente (o/p). Y en efecto, las proporciones encontradas indican una formación a temperaturas mucho más bajas que 300 K. Lo mismo para las diferencias halladas entre las especies deuteradas y sus contrapartes, ya que éstas solo se dan por pequeñas diferencias de energía vibracional de punto cero, es decir a temperaturas $< 20 \text{ K}$ ^{L7}.

Objetos estelares jóvenes. La fase de objeto estelar joven (OEJ), se da cuando la temperatura llega a miles de Kelvin, y entonces la protoestrella emite principalmente en infrarrojo. Una vez que las líneas en el IR se vuelven la principal fuente de información, se presenta la ventaja de que se puede desmenuzar la composición de los hielos, pues como carecen de espectros de rotación no se podían detectar con los radiotelescopios en las nubes frías. Así, se han identificado^{L8} en las envolturas de los OEJ: hielo de H_2O (que continúa siendo el más abundante), y otros hielos (la abundancia que se indica es relativa a la de H_2O) como: CO (0.06-0.15), CO_2 (0.12), CH_4 (0.004-0.019), NH_3 (0.015), H_2CO (0.06), COS (0.018) y metanol, el cual es muy sensible a fotolizarse por lo que su cantidad puede variar de 0.3 a 0.03 ($\hat{x} = 0.018$) dependiendo del ambiente radiativo.

La distribución de los hielos está muy fraccionada debido a la variación en las temperaturas a lo largo de la envoltura. En la fase gaseosa se hayan moléculas como HCN, C_2H_2 , CO_2 y CH_4 . En la figura 2, se indica la distribución espacial y temporal de las principales moléculas durante el proceso de formación estelar.

En resumen: durante la fase de colapso frío, la densidad aumenta de manera que muchas de las moléculas en fase gaseosa se acumulan sobre los granos de polvo y forman una cubierta de hielos en capas de acuerdo con la temperatura de sublimación de cada especie. Aquí la química puede ser modificada por una rica variedad de reacciones de superficie y por la radiación externa. Conforme la estrella se forma, su radiación calienta el gas y polvo circundante y las cubiertas de hielo vuelven a evaporarse. Incluso materiales refractarios que contienen silicio pueden evaporarse por los flujos que expele la estrella y que crean ondas de choque de alta temperatura y regiones de turbulencia de baja temperatura. Éstos grandes flujos son por lo general bipolares, y en ellos se pierde grandes cantidades de masa. Las moléculas recién evaporadas pueden conducir una compleja química por un periodo de 0.1 MA. Finalmente la envoltura que rodeó desde

el inicio a la protostrella es dispersada por el viento estelar y ahora un gran número de regiones son dominadas por fotones. Lo que queda es el disco protoplanetario.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

FIGURA 2. Distribución molecular durante la formación estelar

Discos protoplanetarios. La estrella ahora está en fase de T-Tauri, durante este estadio pierde cerca de la mitad de su masa antes de llegar a ser una estrella de la Secuencia Principal. Los DPP calentados por la T-Tauri central, radian en longitudes de onda de mm y sub-mm. Observaciones interferométricas¹⁹ confirman que están en rotación Kepleriana alrededor de la estrella, y sus radios van de 100-1000 UA.

Observaciones hechas a T-Tauris de poca masa, en rayos X y radio, muestran que tienen gran actividad magnética: campos muy fuertes que cubren gran parte de la superficie estelar, e incluso llegan hasta la magnetósfera y el disco de acrecentación. Es posible que el flujo de radiación de sincrotrón de alta energía juegue un papel muy importante en el devenir del proceso de acrecentación y en la química de los planetésimo y el gas. Además, se sospecha que éste bombardeo podría relacionarse con anomalías isotópicas en meteoritos.

El contenido molecular de la parte externa de los DPP se conoce en cierto grado, la siguiente es una compilación²⁰ de moléculas detectadas en el DPP de DM-Tau (con masa = 0.5 de la masa solar) (Tabla 4). Las moléculas del DPP corresponden también a las más abundantes en nubes moleculares como TMC-1, pero hay una remoción global de la abundancia de todas las especies en el DPP respecto a la NM. Sobre la exploración

de los DPP, así como de los planetas extrasolares gigantes, queda bastante por hacer, pues son campos de recién establecimiento que deberán arrojar nueva luz sobre las teorías de formación planetaria.

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	CS
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	H_2CO
C^{18}O	C_2H
HNC	HCO^+
HNC	C^{34}S
CN	

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TABLA 4. Moléculas detectadas en el Disco Protoplanetario de DM-Tau

LA TIERRA PRIMITIVA

La siguiente figura esquematiza las principales divisiones del tiempo geológico, los eones: Hadeano, Arcaico, Proterozoico (que conforman el Precámbrico) y Fanerozoico (que se extiende hasta el presente).

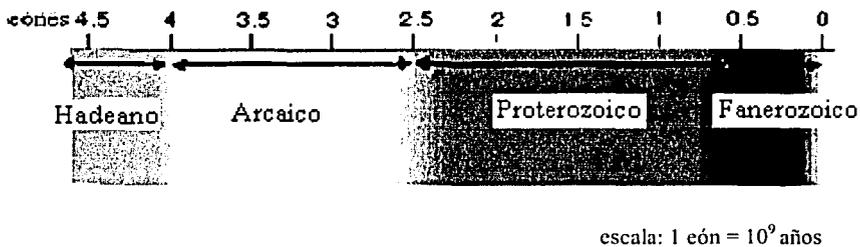


FIGURA 3. Los eones geológicos

EL HADEANO.

Cualquier atmósfera primaria, si es que existió, proveniente de la captura del gas circundante por parte del embrión planetario terrestre, debe haberse perdido, como lo indica la pronunciada ausencia de gases raros en la actual atmósfera respecto a la abundancia que muestran los asteroides más antiguos del Sistema Solar²¹. La atmósfera presente, la secundaria, fue generada a partir de volátiles originalmente congelados en los planetésimos²². Anteriormente se creía que la Tierra se fue acrecentando con un interior frío, y que el decaimiento radioactivo fue el único responsable de que la temperatura aumentara gradualmente, para dar paso a que los procesos de fundición del manto, de formación de un núcleo de hierro y la actividad volcánica se dieran de manera orquestada. De ser así, los gases volatilizados por el calentamiento radioactivo y expulsados volcánicamente debieron estar muy reducidos (H_2 , CH_4 , NH_3) mientras el

núcleo de hierro se estuviera formando, después de lo cual pasaron a ser similares a los gases volcánicos modernos (H_2O , CO_2 , N_2 , y trazas de CO y H_2).

Otros modelos más recientes²² plantean que el interior se calentó desde la etapa de acrecentamiento, debido a que éste fue dado por impactos más fuertes y de mayor tamaño. Estas condiciones favorecieron la formación del núcleo simultáneamente a la acrecentación²⁴, removiéndose el hierro metálico del manto superior hacia el interior. Posteriormente, la radioactividad del manto incrementó aún más la temperatura y dió paso a la actividad volcánica (actualmente debida al decaimiento de uranio, torio y potasio), pero como el hierro ya estaba acumulado en el núcleo, los gases volcánicos debieron estar relativamente oxidados desde hace 4500 MA. Los minerales más antiguos del Hadeano, con 4400 MA de antigüedad, son zircones ($ZrSiO_4$) de Australia occidental²⁵, los cuales son reciclados y actualmente se encuentran en rocas jóvenes. Mientras que la roca más antigua es una gneis del Canadá noroccidental²⁶. El hallazgo de esta roca metamórfica de 4000 MA, apoya la presencia de procesos de subducción y formación de escudos continentales en ese entonces.

También se plantea que parte de los volátiles se liberaron por los mismos impactos de acrecentamiento, habiéndose formado una atmósfera transitoria relativamente caliente²⁷. Alguno de los cuales fue tan fuerte, que provocó la formación de la Luna, al desprender grandes fragmentos que orbitaron y coalescieron, dejando además una gruesa capa de polvo. Y posiblemente afectando la inclinación del eje y el giro de la Tierra (factores cruciales en los actuales ciclos de la biota). Mientras que los planetésimos ricos en hierro, debieron reducir el H_2O en H_2 ²⁸. Evidencia indirecta de esa atmósfera es proveída por la composición isotópica de gases nobles, algunos de los cuales parecen haber sufrido un fraccionamiento de masa debida al escape rápido e hidrodinámico del hidrógeno²⁹, que se sabe arrastra con mayor facilidad a los isótopos ligeros. Existen otros mecanismos que explican las abundancias isotópicas del Xe ³⁰, pero no del cociente $^{22}Ne/^{20}Ne$, que es tan alto³¹ (excede el del viento solar y el del manto), que es complicado de explicar de alguna otra forma. Finalmente la energía que dirigía el escape hidrodinámico se tornó más escasa una vez que los impactos cesaron. (Además en ese tiempo el flujo de rayos UV era menor³²).

Cuando la acrecentación terminó y el polvo se asentó, el flujo calórico menguó, y parte de los vapores llovieron sobre la superficie para formar un océano. La atmósfera restante era dominada probablemente por CO_2 , CO , N_2 ³³. El agua es el volátil más abundante en la superficie terrestre seguida por el CO_2 , mucho del cual está en forma no volátil como carbonatos en rocas (caliza. etc). La abundancia estimada de carbono³⁴ en la corteza (10^{23} kg) era suficiente para producir presiones parciales de 60 a 80 bares (todo en forma de CO_2). Tanto como el 15% de este carbono puede que haya residido en la atmósfera debido a que la tierra carecía en este periodo de plataformas continentales estables, en las cuales se almacenó posteriormente en forma mineral por periodos geológicamente significativos³³. Así, los estimados en la composición atmosférica de los segundos cientos de MA indican 10 bares de $CO_2 + CO$, junto con 1 bar de N_2 . Modelos climáticos³⁵ con esa atmósfera señalan que la temperatura media de la superficie llegaría hasta $85^\circ C$ y que a pesar de este calor, se mantendría estable contra la pérdida de agua (por evaporación, con la subsecuente fotodisociación, permitiendo el escape del hidrógeno).

La superficie lunar muestra vestigios de una fase conocida como la de el gran bombardeo, donde los planetas interiores sufrieron un bombardeo de gran escala (cráteres de hasta 100 km de diámetro) y que terminó hace 3800 MA³⁶ (finales del Hadeano e inicio del Arcaico). Una gran cantidad de estos objetos eran cometas y condritos carbonáceos, por lo que pudieron haber traído una cantidad considerable de agua. Los impactos además pudieron haber alterado la composición atmosférica proveyendo con fuentes de CO y NO. El monóxido de carbono pudo haberse producido por oxidación de moléculas orgánicas suministradas por los objetos impactantes o por reducción de CO₂ atmosférico debido a meteoritos ricos en hierro³². El NO pudo generarse por choque térmico de CO₂ atmosférico y N₂³⁷. El CO pudo haber alcanzado mayores concentraciones atmosféricas³², dependiendo de las velocidades para su hidratación, las cuales están en función de la cantidad de CO presente en el océano

LA ATMÓSFERA EN LA ÉPOCA EN QUE APARECIÓ LA VIDA EN LA TIERRA.

El gran bombardeo concluyó hace alrededor de 3800 MA, la vida por su parte ya estaba presente hace 3500 MA, como lo evidencia la presencia de rocas con películas de microfósiles y los estromatolitos³⁸ (grandes estructuras sedimentarias, vestigios de microbios, usualmente pero no siempre, fotosintéticos). El lapso entre estas dos fechas, si bien es relativamente estrecho, es cuando más probablemente apareció la vida en la Tierra. Durante los grandes impactos las capas oceánicas superiores se vaporizaban repetitivamente, un objeto de 440 km de diámetro pudo haber evaporado todo el océano. Eventos de esta índole casi con seguridad extinguieron toda forma de vida en la superficie, si es que esta apareció en distintas ocasiones.

Hace 40 años, el experimento de Miller-Urey³⁹ mostró que muchas de las moléculas orgánicas, incluyendo azúcares y aminoácidos se sintetizan a partir de una mezcla gaseosa de CH₄, NH₃, H₂O, H₂, que era activada por una descarga eléctrica (simulando una atmósfera sometida a tormentas eléctricas). Sin embargo tanto el metano como el amoníaco, bien pudieron estar ausentes durante la época arriba referida. Los gases volcánicos actuales, están relativamente oxidados, el gas con carbono liberado más abundantemente es el CO₂ y con nitrógeno es el N₂⁴⁰. Los magmas que están cerca del equilibrio con los gases volcánicos modernos, tienen fugacidades de O₂ del orden de 10⁻⁹ Mpa y 1200°C, cerca del amortiguador O₂ cuarzo-fayalita-magnetita⁴⁰. De manera que para que el CH₄ y NH₃ fueran componentes significativos de los gases volcánicos, la fugacidad de O₂ del magma en erupción debió ser algunos órdenes de magnitud menor, es decir que el estado de oxidación del manto superior pudo haber variado a lo largo del tiempo.

Es difícil de contestar si el estado de oxidación del manto ha cambiado, porque las rocas ígneas son rápidamente oxidadas una vez formadas, así que aunque los basaltos de las cordilleras oceánicas retienen su Fe⁺³/Fe⁺² original⁴⁰, los basaltos más antiguos sí están más oxidados. El que el cociente Fe⁺³/Fe⁺² se haya mantenido constante en los basaltos y komatiitas no es entonces un buen indicador de la evolución del manto, y aunque este argumento puede ser suplantado por uno basado en el contenido de Cr, el cual arroja el mismo resultado, aun así, la pregunta sigue abierta. Las inclusiones de diamante indican que al menos partes del manto superior fueron alguna vez más

reducidas. El manto pudo haberse oxidado gradualmente por el reciclaje del agua de la superficie seguido de la liberación volcánica de hidrógeno, aunque este proceso requeriría de miles de millones de años para traer al manto a su estado de oxidación actual.

En la ausencia de una fuente volcánica de metano y amoníaco, la atmósfera probablemente se componía de CO_2 , N_2 , con trazas de CO , H_2 y ácidos de azufre⁴¹. A este tipo de atmósfera se le denomina frecuentemente como “débilmente reducida”. En estas condiciones la proporción de mezclado (partes por millón en unidad de volumen atmosférico) del H_2 estaría dada por un balance entre la emisión volcánica de gases reducidos, el escape hacia el espacio y la lluvia de especies oxidadas o reducidas, de tal forma que el nivel de H_2 se ajuste para que el estado redox total de la atmósfera esté fijo. La proporción de mezclado del O_2 alcanzaría aproximadamente el 0.1% a grandes altitudes, donde se produciría por fotodisociación de CO_2 . El O_2 sería excesivamente raro cerca de la superficie (menos de 10^{-12} veces el nivel atmosférico) por el exceso de H_2 y porque la reacción entre ambos gases es catalizada por los subproductos de la fotólisis del vapor de agua.

OTROS LUGARES EN EL SISTEMA SOLAR

PLANETAS Y SATÉLITES.

Aunque el inventario original de agua, carbono, silicatos, etc. de Venus y Marte pudo ser muy parecido al de la Tierra, el destino de las tres atmósferas fue de lo más disímil: Venus es seco, con una superficie alrededor de los 500 °C y una atmósfera de CO_2 con nubes de ácido sulfúrico donde se presentan a menudo grandes tormentas. Mientras que la superficie de Marte es un pergelisuelo y está aparentemente inactivo. En cuanto a Mercurio, su cercanía al Sol le ha conferido una historia con condiciones harto extremas.

La superficie de Venus está bajo una densa atmósfera⁴² (la cual el viento solar no erosiona por una especie de magnetósfera que él mismo le induce) compuesta de 90 bares de CO_2 y sólo un 3% de N_2 , aunque la Tierra tiene un contenido de CO_2 semejante al de Venus, en ella éste se encuentra principalmente disuelto en los océanos y solidificado en minerales como la caliza. La densa atmósfera venusiana impide un profundo análisis de su superficie más allá de que presenta volcanes muy activos y pocos impactos (aunque existe un cráter de 160 km). Sin embargo es palpable que Venus pudo haber perdido sus océanos por un gran efecto invernadero⁴³, ya que la pérdida de agua por fotodisociación y escape de hidrógeno dejó su marca en un alto cociente D:H. Alternativamente, un manto activo pudo haber intervenido, secuestrando preferentemente el hidrógeno ligero (talvez como OH). La Tierra moderna no pierde agua por este proceso debido a que la tropósfera superior es fría, así que el agua que llega ahí cae de nuevo, con lo que nunca llega a estar expuesta a la radiación UV (la capa de ozono se encuentra 40 Km más arriba).

La atmósfera marciana actual, es muy delgada y esto se debe en buena medida a la falta de una magnetósfera que proteja de la erosión por viento solar. Debajo de la

superficie marciana posiblemente existen acuíferos congelados, y sus casquetes polares están cubiertos de una delgada capa de hielo seco (CO_2) debajo de la cual hay grandes cantidades de agua congelada⁴⁴. También se tienen indicios de que pudo haber actividad volcánica, por lo que las condiciones del Marte primitivo bien y no eran tan distantes de las terrestres. El espectrómetro de la misión Pathfinder analizó varias rocas pero no es claro si algunas son ígneas y si otras son metamórficas o sedimentarias⁴⁵. Su superficie muestra canales de varios tipos: dendríticos, cañones altamente erosionados y otros que sugieren la existencia de corrientes de grandes volúmenes. Suponiendo un Sol tan brillante como el actual, para tener tal cantidad de agua líquida, se necesitó de una atmósfera de 1-5 bares de CO_2 . Sin embargo, los canales de distintas edades (3.8 a 2 eones) sugieren una intermitencia en la aparición de agua líquida. La declinación en la actividad volcánica pudo haber provocado la caída en los niveles de CO_2 atmosférico, la mayoría quedando confinado en carbonatos, ya que los casquetes parecen no tener suficiente hielo seco. Actualmente cualquier material orgánico en la superficie es desintegrado por radiación UV (debido a la delgada atmósfera 95% CO_2 , con ocasionales nubes de agua y CO_2 -cuya formación ha sido difícil de explicar-) y por especies como el peróxido. Es por eso, que los análisis de rocas a mayor profundidad dan una gran expectación a las próximas misiones a este planeta.

El gran bombardeo a que fueron sometidos los planetas interiores provocó la expulsión de fragmentos en cada uno de ellos, de los cuales una gran parte cayó en los planetas vecinos, con Marte debido a su tamaño, como el principal donador: de hecho en la Tierra sigue cayendo material del planeta rojo. Los controversiales meteoritos de origen marciano encontrados en la Antártida, son rocas ígneas de en promedio 1500 MA. Algunos presentan ligeros enriquecimientos en carbono, como HAPs, y otras características que en un principio despertaron gran interés, sin embargo, a pesar del análisis profundo del que han sido objeto, no se puede concluir si el origen de esas moléculas es Marte o contaminación terrestre.

Las atmósferas de los planetas exteriores, de Júpiter a Neptuno, contienen una contribución menuda de metano, como la principal molécula de carbono, y aún menos de amoníaco. El H_2 y el He son las especies más abundantes. De entre ellos, Neptuno es el que tiene la menor cantidad de amoníaco, sin embargo se ha detectado HCN, sugiriendo que el N_2 es una fuente apreciable de átomos de nitrógeno. La fotoquímica del metano produce cadenas saturadas e insaturadas y es posible que haya moléculas N-orgánicas. Aunque el interés de estos planetas desde el punto de vista biológico es limitado, proveen de ejemplos interesantes de diversidad en la química orgánica.

De entre los satélites, los que más han llamado la atención son Europa, Ganimedes (jovianos) y Titán (Saturno), Europa es de los satélites Galileanos más enigmáticos, seguramente dominado por rocas dada su densidad, se ha sugerido que tiene una capa de hielo de 150 km de grueso por encima de ellas. Se ha sugerido que el patrón bandeado de su superficie es el resultado de zonas con agua líquida debajo de la capa de hielo⁴⁶, y que su temperatura es mantenida por las interacciones gravitacionales de marea o bien un interior activo. Se ha propuesto una estructura interna similar para Ganimedes⁴⁷, el más grande de los satélites de Júpiter. El patrón de surcos se repite en una escala de un orden de magnitud menor a la de Europa, pero se cree que la actividad cesó hace varios eones ya que es bastante la densidad de cráteres superpuestos. El grosor de la capa de hielo puede ser de más de 100 km.

La atmósfera de Titán⁴⁸ reveló estar compuesta de 90% N₂ y 1-8% metano, con una importante fotoquímica llevándose a cabo. También se detectó un gran número de constituyentes traza: hidrocarburos (acetileno, etano, etileno), nitrilos (HCN, C₂N₂, HCN), CO y CO₂, se piensa que hay mares de etano y metano. Su presión atmosférica es de 1.5 bares, es decir muy semejante a la terrestre, se ha detectado incluso mínúsculas cantidades de vapor de agua en la atmósfera superior, y aunque la temperatura de su superficie es de 94 K, Titán promete interesantes procesos químico-orgánicos que descubrir.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

COMETAS Y METEORITOS.

Los cometas son cuerpos compuestos principalmente por hielo de agua (~50%), CO, CO₂, formaldehído, etc. Estos datos se obtienen de la cola, en el IR y el submilimétrico, la siguiente tabla es un compendio de moléculas identificadas en la cola de 2 cometas, la abundancia es relativa a la del agua. También se han recolectado pequeños granos del cometa 1P/Halley, alrededor del 70% de ellos contiene moléculas orgánicas aparte de material refractario.

Molécula	Hyakutake	Hale-Bopp	Molécula	Hyakutake	Hale-Bopp
H ₂ O	100	100	HCN	0.1	0.25
H ₂ CO	<0.04	—	HNCO	0.07	0.06
CO	6-30	20	HNC	0.01	0.04
CO ₂	<7	6	CH ₃ CN	0.01	0.02
CH ₄	0.7	0.6	HC ₃ N	—	0.02
C ₂ H ₂	~0.5	0.1	NH ₂ CHO	—	0.01
C ₂ H ₆	0.4	0.1	Glycine	—	<0.5
CH ₃ C ₂ H	—	<0.015	CH ₂ NH	—	<0.032
CH ₃ OH	2	2.4	HC ₃ N	—	<0.003
H ₂ CO	0.2-1	1.1	H ₂ S	0.8	1.5
HCOOH	—	0.08	OCS	0.1	0.3
HCOOCH ₃	—	0.08	SO	—	0.2-0.8
CH ₃ CHO	—	0.02	CS ₂	0.1	0.2
H ₂ CCO	—	<0.032	SO ₂	—	0.1
C ₂ H ₅ OH	—	<0.05	H ₂ CS	—	0.02
CH ₃ OCH ₃	—	<0.45	S ₂	0.005	—
NH ₃	0.5	0.7	NaCl	—	<0.0008
			NaOH	—	<0.0003

TABLA 5. Composición química de las colas de los cometas Hyakutake y Hale-Bopp.

De entre los objetos pequeños del Sistema Solar, sólo de los meteoritos se han podido hacer estudios a profundidad acerca de su composición. Hay de varios tipos: férricos, ferro-silíceos, y silíceos. Dentro de estos últimos están las condritas (el nombre se debe a estructuras esféricas en su superficie llamadas cóndrulos), y dentro de éstas, están las condritas carbonáceas (con hasta 3% de C por masa). En estos meteoritos carbonáceos, se ha encontrado una gran variedad de aminoácidos, bases nitrogenadas, fulerenos, aminas, ácidos carboxílicos, etc⁴⁹. Los aminoácidos en general están en mezclas racémicas, los azúcares L y D también se encuentran en proporciones similares. Hay en ellos una gran variedad de polialcoholes, HAPs, etc. Los meteoritos tienen diversos orígenes, sus cuerpos parentales pueden ser desde asteroides, hasta el mismo

Marte u otros planetas. Gran parte de las moléculas orgánicas se extraen del centro de los meteoritos, además de su traza isomérica, muchos de ellos se han encontrado en regiones como Antártida o Groenlandia, que son zonas donde la vida no abunda, por lo que se descarta cualquier contaminación, éste es el caso de meteoritos ya bien estudiados como el Allende y el Murchinson.

LAS DISTINTAS HIPÓTESIS ACERCA DEL ORIGEN DE LA VIDA

Durante este capítulo, consideraré el concepto de vida/ser viviente más laxo que me sea posible. Quizá convenga también tener presente que las ideas que se tienen sobre este tema no son excluyentes en general, por lo que una sinergia entre distintas acciones no se debería descartar.

A excepción de la hipótesis del *mundo del RNA*, la cual se comentará más abajo, no hay consensos respecto a todas las demás fases previas al último ancestro común de los actuales seres vivos. Para la pregunta: ¿dónde se llevó a cabo la química prebiótica que dio paso al mundo del RNA?, las hipótesis formales más populares al respecto sugieren tres posibles sitios:

- a) La Tierra
- b) Marte, otros planetas y satélites
- c) Cometas y asteroides – Medio Interestelar

El primer modelo formal, fue el modelo de Oparin⁵⁰, que plantea la síntesis de moléculas orgánicas biológicamente importantes a partir de una atmósfera reductora y energía brindada por tormentas eléctricas. Bajo estas premisas, las predicciones de Oparin fueron demostradas en varios experimentos⁵¹. Por ejemplo, a partir de metano, amoniaco, cianuro de hidrógeno, agua e hidrógeno, se pudo obtener una mezcla de aminoácidos, bases nitrogenadas y azúcares bastante aceptable. Su principal objeción era la suposición de una atmósfera reductora en la Tierra primitiva, la cual como ya se discutió en los párrafos al respecto, aún no se puede descartar. Se ha visto que la síntesis inorgánica de la gran mayoría de las moléculas “bioorgánicas” es relativamente rápida respecto a los tiempos geológicos, por ejemplo el paso lento en la síntesis de Strecker para aminoácidos: la hidrólisis del nitrilo en su amida, tiene una vida media de 40 años (pH 8, 0 °C)⁵², por otro lado, las vidas medias de las bases nitrogenadas son un poco más largas (adenina 3000 años⁵², citosina 300 años⁵³, a pH 7, 25°C), el problema es que para llegar a una situación que permita evolución darwiniana, la polimerización de por ejemplo una cadena de 100 nucleótidos, tiene que ser más rápida que la hidrólisis de un enlace fosfodiéster. Hay quienes plantean un límite de 5 MA para que se lleve a cabo la autoorganización de un sistema replicativo debido a que éste es el tiempo promedio en que cualquier región de océano en el planeta, pasa a través de las ventilas hidrotermales, donde a 350°C, los papeles entre síntesis y degradación química se invierten. Sin embargo, son justamente estos sitios los que más han llamado el interés⁵⁴.

Las fuentes hidrotermales del fondo oceánico son boquetes en la corteza por donde sale el agua que se introdujo en las zonas de subducción, debido a su profundidad, el agua recorre un gradiente de 350° C a 2° C en muy poco tiempo. En

experimentos que simulan este pasaje irreversible, se ha logrado polimerizar oligoglicina de manera que el producto es estable⁵⁵. Las ventilas submarinas y las fuentes epitermales en la superficie, además presentan la clase de microambiente que bien pudo ser la cuna de la vida por otras razones, como la abundancia de álcalis y arcillas. Varios de los componentes proteicos constitutivos reflejan sistemas hidrotermales: metaloproteínas (Ni, Mb, Cu, Co, Zn), centros hierro-azufre, así como proteínas de choque térmico que probablemente surgieron en el tiempo en que los organismos cruzaban intermitentemente la fina línea entre morir de hambre (en el frío, lejos de la ventila) o ser consumidos por el calor. Otro aspecto a resaltar de estos lugares, es el posible contraste redox entre los magmas reductores y la atmósfera u océano oxidante, materializado quizá por el dióxido de azufre volcánico y los sulfatos oceánicos. Este potencial redox pudo ser utilizado para reducir CO₂ a metano. Una vez más, este tipo de ambientes suponen una atmósfera reductora. Por otro lado, la síntesis experimental a través del pronunciado gradiente de temperatura, también ha tenido sus fracasos⁵⁶.

La segunda posición, la de un origen en otro planeta o satélite, se basa en conjeturas respecto a lo favorable que pudieron ser las condiciones en aquellos sitios, principalmente Marte. Con el subsecuente traslado de material bioorgánico o incluso células a la Tierra a través de fragmentos liberados por impacto de algún asteroide o cometa. Lo cierto es que las condiciones primitivas de Marte y demás planetas se desconocen aun más que las de la Tierra, y estrictamente, no hay razones fuertes para suponer que fueron más adecuadas.

La tercera posición es la de un origen previo a la fase del gran bombardeo. Ciertamente se tiene aceptada la versión de que es poco probable que la vida hubiera sobrevenido la época del gran bombardeo que sufrieron todos los planetas internos, así que el gran problema era concebir la formación de las células en un lapso de a lo más 300 MA. Fue entonces que surgieron diversas ideas acerca de un origen cometario⁵⁷ o en asteroides (incluso de más lejos, tal es el caso de la vieja panspermia⁵⁸), ya sea de los componentes bioorgánicos, o de cierto nivel de complejidad en un sistema organizado, etc. En este escenario, el tiempo prácticamente no es factor, puesto que desde la misma nube molecular de la que nació el Sol se pudo empezar con el proceso. La química a bajas temperaturas favoreció la estabilidad de los productos mientras que la radiación polarizada dirigió la síntesis de un tipo de enantiómero en el caso de los aminoácidos⁵⁹. Posteriormente parte de esta materia prima formó planetésimos que derivaron en asteroides o cometas según su localización durante la formación del Sistema Solar, incluso parte del polvo interplanetario actual, parece haber permanecido intacto desde su origen en la nube molecular⁶⁰. De haber sobrevivido al impacto durante el gran bombardeo, este material primigenio, pudo establecerse en un medio acuoso y desarrollarse en un sistema vivo. Es posible que muchos impactos intervinieran en este proceso, tanto para aumentar la cantidad como la diversidad de compuestos bioorgánicos. Así como que la Tierra no haya sido el único recipiente que haya desarrollado vida. De acuerdo a esta perspectiva resulta de primera importancia explorar exhaustivamente la química del medio interestelar, de los cometas y de los asteroides.

Modelos estadísticos acerca de cual es el tamaño del genoma “mínimo”, llevados a cabo en *Bacillus subtilis* sugieren que este debe ser de ~580 kb⁶¹, casi el tamaño del genoma más pequeño conocido, el de *Mycobacterium* (con 482 genes), que si bien es un parásito, eso no impide que codifique para todas las proteínas y RNAs

necesarios en los procesos informacionales centrales y vías metabólicas principales. La duplicación de genes está en lo más profundo y fundamental de los procesos evolutivos, tal es el caso de los genes de moléculas como las tRNA sintetasas, que son enzimas que interpretan el código genético y que por lo tanto tuvieron que haber aparecido temprano en la historia biológica, a través de duplicaciones génicas y posterior divergencia. Por lo que es factible considerar tiempos razonablemente cortos (del orden de MA) para la generación de nuevas especies con genomas bastante más grandes. Gran parte de los genes encargados de la fotosíntesis oxigénica surgieron por duplicaciones; y como los fósiles más antiguos aparentemente provienen de cianobacterias, estas consideraciones vienen a “ensanchar” el campo de acción evolutivo en la ventana temporal arriba mencionada.

La hipótesis del *mundo del RNA*, se propuso para resolver el problema cíclico de qué fue primero: el material genético o las moléculas que llevan a cabo su replicación (papeles que hoy día ocupan el DNA y proteínas respectivamente). La evidencia que respalda esta idea es que el RNA está en el corazón de las funciones celulares, llevando a cabo labores enzimáticas (como en la síntesis de proteínas) y labores informacionales (mRNA, genomas retrovirales, etc.) extremadamente conservadas. Lo que se plantea es que los primeros sistemas biológicos estaban centrados alrededor de moléculas de RNA autorreplicativas que desempeñaban esta dualidad de funciones. Y que debido a la mayor eficacia del DNA y de las proteínas para cada uno de estas dos funciones, los sistemas primigenios de RNA derivaron en una suerte de sistemas biológicos DNA/RNA/proteínas.

Todavía quedan cabos sueltos para el mundo del RNA, uno de ellos es que el RNA es por demás muy lábil, existe la idea de que algunas ventilas pudieron ser un medio rico en polifosfatos, pero de esto no hay evidencia, los polifosfatos son extremadamente raros en cualquier ambiente. Otro de los problemas concierne a la ribosa. La ribosa es el único azúcar que ha evadido cualquier intento de ser sintetizada en cantidades apreciables y de manera específica. En la reacción de formosa, se obtiene una mezcla de carbohidratos en donde la ribosa solo es una traza; más aun, resulta que ambos diastereoisómeros del carbono 3', se obtienen en las mismas cantidades. El problema con esto es que se bloquean mutuamente al momento de querer polimerizarse, una D-ribosa detiene la reacción de L-polimerización al reaccionar con el extremo reactivo de la L-cadena, y viceversa.

Para los L-aminoácidos, el caso resulta similar en un aspecto. Se sabe que para formarse una hoja beta, es necesaria la participación de un sólo tipo de enantiómero, así que la selección de los L fue otro de los primeros pasos en el camino hacia la primera célula. La radiación UV polarizada proveniente de pulsares es un mecanismo que pudo haber actuado en la destrucción de un tipo de enantiómero; como ya se mencionó, esta propuesta embona en el modelo de origen interestelar o cometario, hay muestras de polvo interplanetario en las cuales la abundancia de uno de los dos isómeros es mayor⁵⁹.

Sobre las primeras formas de vida, hay varias ideas, una hipótesis sostiene que los miembros de la primera población de organismos replicantes tenían diseños poco complicados, que poseían estructuras modulares con funciones simples y que intercambiaban genes mutuamente. La selección empezó a actuar cuando hubo barreras más grandes para el flujo de genes y con esto se cristalizó la divergencia.

PARTE II. QUÍMICA CUÁNTICA COMPUTACIONAL

La química cuántica computacional, ha sido gratamente exitosa como la disciplina que intenta modelar todos los aspectos de la química real con el objeto de generar datos que complementen y den una interpretación correcta a los datos obtenidos experimentalmente. Sin embargo para sorpresa de muchos ha ido aun más allá, logrando predecir acertadamente propiedades y estructuras que obligaron a revisar o reinterpretar resultados experimentales ya establecidos⁶². Su panorama se ha ampliado desde entonces, y ahora es una legítima herramienta tanto para descubrimientos, como para interpretación de datos experimentales.

La formulación de Schrödinger del modelo cuántico del átomo resulta ser perfectamente adecuada para fines químicos. La ecuación de Schrödinger (ES) en efecto puede ser resuelta de forma exacta para unos pocos sistemas, como el átomo de hidrógeno, y puede ser resuelta numéricamente con precisión arbitraria para sistemas con un número reducido de electrones. Sin embargo, cuando se presentan problemas con carácter de n -cuerpos, hay un límite fundamental en el tamaño de los sistemas solubles.

Las simulaciones de dinámica molecular basadas en la descripción de interacciones interatómicas con la teoría clásica, vía campos de fuerza y otros parámetros de origen empíricos, han tenido una respetable trayectoria en el estudio de sistemas moleculares grandes. Pero gracias a que las velocidades de simulación computacional han alcanzado nuevos horizontes, los métodos *ab initio* son ahora el principal recurso de aproximación teórica a un gran número problemas moleculares.

Los métodos *ab initio* son aquellos que tratan los estados electrónicos explícitamente (a partir de los "primeros principios", o sea la mecánica cuántica) y se sirven de algunas aproximaciones para resolver los problemas que se encuentran con los sistemas de n -cuerpos o cuando los sistemas se encuentran bajo potenciales no muy simples.

Esta descripción, más fina, demanda de una mayor costo computacional, y es éste el que restringe el intervalo de aplicación de las simulaciones. Aún así, la experiencia acumulada recientemente ha mostrado que una gran cantidad de fenómenos (incluso biomoleculares) depende de los estados electrónicos de una manera tan intrincada que no se pueden modelar por la dinámica molecular clásica.

Además, los métodos *ab initio* permiten un mayor contacto con datos experimentales, como los obtenidos de espectroscopías de Raman, IR, NMR, etc. Ya que estas propiedades, pueden ser calculadas a partir de la información disponible de la estructura electrónica, más aun, efectos no armónicos y fotoquímicos son tomados en cuenta.

Un primer objetivo de la mecánica cuántica molecular es la solución de la ES no relativista e independiente del tiempo. Ésta tiene la forma:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (1)$$

donde H es el operador Hamiltoniano, el cual al actuar sobre la función de onda ψ , devuelve la energía total E del sistema. En la especificación de H se incluye la energía cinética y la energía potencial y se hace explícita la dimensión espacial en la que se desenvuelve el sistema.

Cada una de las eigenfunciones ψ_i , de esta ecuación, de conocerse, nos describe completamente un estado del sistema. Es un hecho desafortunado que, una vez construida toda la teoría cuántica y con la vista puesta en la tierra prometida, lo único a lo que podemos aspirar es a aproximaciones. Incluso la más simple molécula H_2^+ , consiste de tres partículas y su ES no puede ser resuelta analíticamente. Para superar esta dificultad, un primer paso es la aproximación de Born-Oppenheimer (ABO), que toma ventaja de la gran diferencia entre las masas del electrón y del núcleo. Debido a esta disparidad, los electrones responden casi instantáneamente a los movimientos de los núcleos, y es así que, en lugar de tratar de resolver la ES simultáneamente para todas las partículas, es posible considerar a los núcleos como fijos y resolver la ES para los electrones sujetos a un potencial electrostático procedente del núcleo en un particular arreglo. Se pueden adoptar diferentes arreglos, y con cada uno el cálculo se repite. El conjunto de soluciones nos permite en el caso general, construir la superficie de energía potencial de la molécula poliatómica, e identificar los puntos de equilibrio como aquellas conformaciones a las que el gradiente es cero.

Así la ES reducida por la ABO toma la forma:

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2)$$

para posiciones de los núcleos \mathbf{R} fija, y en función de las posiciones \mathbf{r} de los electrones.

Con la ABO se puede resolver de manera "exacta", sólo el caso del H_2^+ . A las soluciones ψ_i de los electrones, se les denomina orbitales moleculares, éstas deben estar normalizadas con el fin de dar una interpretación probabilística (pues la función de onda no es un observable) y antisimétricas debido al principio de exclusión de Pauli.

La descripción de los enlaces moleculares se ha abordado por dos grandes teorías: la teoría del enlace de valencia y la teoría de orbitales moleculares (OM), sin embargo es esta última la que ha sufrido un mayor desarrollo y la que se emplea para los cálculos de estructuras moleculares. Su planteamiento es el siguiente:

Una inspección a la forma de las funciones de onda para el H_2^+ , sugiere que ellas se pueden representar formando combinaciones lineales de los orbitales atómicos del H.

Lo cual tiene también una justificación a nivel del hamiltoniano, ya que si se examina la forma que toma la función de onda cerca de alguno de los núcleos, esta semeja a un orbital atómico del H. En general se extiende a que los orbitales moleculares ψ se escriben como combinaciones lineales de orbitales atómicos ϕ_i (CLOA)

Los orbitales atómicos utilizados constituyen lo que se denomina el conjunto base para el cálculo. En principio se debe emplear un conjunto base infinito, lo que en la práctica es imposible.

Retomando la ES obtenida con la ABO, el Hamiltoniano electrónico en unidades atómicas, es de la forma:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Nc} + \hat{V}_{ee} \quad (3)$$

donde

- A denotan los núcleos
- i, j denotan los electrones
- r_{iA} es la distancia entre el electrón i y núcleo A
- Z_A es la carga del núcleo A
- r_{ij} es la distancia entre los electrones i y j .
- ∇_i^2 es el Laplaciano con respecto a las coordenadas electrónicas en \mathbf{R}_3 .

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Como sistema de referencia, se puede situar uno de los núcleos en el origen y dar las posiciones del resto de las partículas en coordenadas cartesianas. De acuerdo a la segunda igualdad de la ecuación (3), el primer término corresponde a la energía cinética T , el segundo término a la energía potencial de atracción nuclear-electrónica V_{Nc} (aquí puede entrar también cualquier potencial externo), y el tercer término a la energía potencial electrón-electrón V_{ee} . Para conocer la energía total del sistema, se acostumbra simplemente sumar a E_{elec} , el término clásico de energía potencial de repulsión entre los núcleos V_{Nnc} , el cual se toma como constante.

El método Hartree-Fock. El punto crucial en los cálculos de las estructuras electrónicas es la presencia de la energía potencial electrón-electrón. En lo que se refiere a la repulsión por las cargas, se emplea el método Hartree-Fock (HF). En él cada electrón se considera moviéndose bajo el campo eléctrico de los núcleos y en un campo promedio dictado por los otros $n-1$ electrones.

Un método que resulta muy útil para poder estimar energías y funciones de onda, una vez que se conoce el hamiltoniano, es el método variacional. Con la teoría variacional se pueden evaluar y mejorar las propuestas que se dan sobre la forma que tienen las funciones de onda. El teorema variacional establece que la energía computada a partir de cualquier propuesta de función de onda es una cota superior de la energía que corresponde a la función de onda real. Por lo que el proceso que se sigue es el de optimizar las funciones de onda a partir de iteraciones, que den cotas cada vez menores.

La aplicación de este procedimiento conduce a una expresión para los orbitales con la menor energía: las ecuaciones de Hartree-Fock (para los detalles de esta y otra derivaciones, consultar ⁶³).

$$f_i \phi_a(1) = \epsilon_a \phi_a(1) \quad (4)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Donde $\phi_a(1)$ es el spinorbital (o sea el producto entre la función de onda del orbital y la función spin) correspondiente al electrón 1, f_i es el operador de Fock, y ϵ_a es la energía del spinorbital. En el operador de Fock ⁶³ se incluye la repulsión electrónica y las modificaciones en la energía por el spin (llamada energía de intercambio). Como cada spinorbital individual depende de los otros $n-1$ spinorbitales, pareciera que habría que conocer a éstos de antemano. Sin embargo, este dilema, común en los cálculos de estructura electrónica, se ataca adoptando un estilo iterativo para la solución, deteniéndose cuando las soluciones son autoconsistentes, de ahí el nombre de campo autoconsistente (CAC) para esta aproximación. En un procedimiento de autocoherencia se formula a un conjunto de spinorbitales prueba, con éste se obtiene el operador de Fock y a continuación se resuelven las ecuaciones HF para obtener un nuevo conjunto de spinorbitales que se emplean para construir un operador de Fock mejorado, y a sí sucesivamente. El ciclo de cálculo y reformulación se repite hasta alcanzar un criterio de convergencia. El operador de Fock tiene un número infinito de eigenfunciones (los spinorbitales, cada uno con una energía asociada), pero basta con resolver para un número finito $m \geq n$. Los m spinorbitales optimizados con el procedimiento HF CAC se acomodan en orden creciente de energía, los primeros n son los orbitales ocupados y los restante $m - n$ los orbitales virtuales no ocupados. De acuerdo a sus patrones radiales y angulares, los spinorbitales ocupados se identifican como $1s$, $2s$, etc. y los desocupados como $1s^*$, $2s^*$, etc.

Para los cálculos de CAC donde el número de electrones es par (configuración de capa cerrada), se acostumbra suponer que los componentes espaciales de los spinorbitales son idénticos para cada miembro de un par de electrones. Hay entonces $n/2$ orbitales espaciales, y la función de onda HF se denomina restringida (HFR). Para el caso de capa abierta hay dos métodos, uno es el formalismo HF de capa abierta no restringido (HFN) donde en cada orbital los dos electrones apareados no están restringidos a la misma función de onda espacial y el otro es el formalismo de capa abierta restringido, donde todos excepto los electrones desapareados, tienen la misma función de onda espacial. Ambos formalismos tienen pros y contras.

La selección del conjunto base. Como ya se mencionó, en principio se debe emplear un conjunto de funciones base completo para representar de manera exacta a los spinorbitales moleculares y poder llegar a la energía HF dada por la expresión variacional. Esta energía limitante se denomina el límite HF. El límite HF no es la energía del estado basal exacta, pues ignora a los efectos de correlación electrónica, que posteriormente se discutirán. La diferencia entre el límite HF y la menor energía HF CAC computada, es una medida del error causado por considerar un número finito de conjuntos base en los cálculos. Es así que una consideración clave en el aspecto computacional sería mantener un número moderado de funciones base (para minimizar el número de integrales para dos electrones que hay que evaluar), escoger las adecuadas

(para minimizar el esfuerzo de cómputo de cada integral) pero siempre pensando en mantener bajo el error por truncamiento del conjunto base.

Una posible elección de funciones base son los orbitales atómicos tipo Slater (STO), los cuales desde el punto de vista físico parecen ser una elección natural, pues son exponenciales simples que mimetizan las eigenfunciones exactas del átomo de hidrógeno. Un STO típico es una función de la distancia al núcleo r , y los ángulos (Θ, ϕ) , que se expresa como:

$$\eta^{\text{STO}} = N r^{n-1} \exp[-\zeta r] Y_{lm}(\Theta, \phi) \quad (5)$$

Aquí, N es una constante de normalización, n corresponde al número cuántico principal, ζ es el exponente del orbital (que determina su tamaño), e Y_{lm} son los armónicos esféricos que describen la parte angular de la función (números cuánticos l, m). Se debe tener cuidado con el uso de los STOs porque orbitales n con $n > 1$ tienen amplitud igual a cero en el núcleo.

Los orbitales se centran en cada átomo, sin embargo para cálculos HF CAC con tres o más átomos, la evaluación de muchas integrales para dos electrones es impráctica. Con la introducción de los orbitales tipo Gaussianas (GTO) por Boys^{6d}, los cálculos *ab initio* se hicieron más viables computacionalmente. Las Gaussianas cartesianas son funciones de la forma:

$$\eta^{\text{GTO}} = N x^l y^m z^n \exp[-\alpha r^2] \quad (6)$$

Donde (x, y, z) son las diferencias entre las coordenadas cartesianas del centro de la Gaussiana y las coordenadas cartesianas de un electrón en una posición dada. l, m, n son enteros no negativos; y α es un exponente positivo. Cuando $l=m=n=0$, la Gaussiana cartesiana es una Gaussiana tipo *s*; cuando $l=m=n=1$, es una tipo *p*; cuando $l=m=n=2$, es una tipo *d*, etc. Las llamadas funciones difusas son versiones de mayor tamaño de las funciones tipo *s* y *p* donde los orbitales ocupan regiones de espacio más grandes y que resultan particularmente útiles para sistemas con electrones muy alejados de los núcleos: moléculas con carga, en estados excitados o con bajos potenciales de ionización.

La ventaja central de los GTOs es que el producto de dos Gaussianas con distintos centros es equivalente a una sola función Gaussiana centrada en un punto en medio de los otros dos. Así, las integrales para dos electrones sobre tres o cuatro núcleos distintos se pueden reducir a integrales sobre dos centros distintos, las cuales son más fáciles de calcular. Sin embargo, también hay desventajas que en parte cancelan las ventajas computacionales. Un orbital atómico hidrogenoide *1s* tiene una cúspide en el núcleo atómico; un STO con $n=1$ también, pero un GTO no. Ya que un GTO da una representación más pobre de los orbitales en el núcleo atómico, se debe emplear un conjunto base más grande para alcanzar una exactitud comparable a la de los STOs.

Para alivianar este problema, algunos GTOs son frecuentemente agrupados para formar las llamadas funciones Gaussianas contraídas. En particular, cada Gaussiana contraída, η_{τ}^{CGF} , se toma como una combinación lineal fija de las funciones originales, también llamadas primitivas, η_a^{GTO} , centradas en el mismo núcleo atómico:

$$\eta_{\tau}^{CGF} = \sum_a^A d_{a\tau} \eta_a^{GTO} \quad (7)$$

Los orbitales moleculares espaciales ψ_i quedan entonces, en términos de Gaussianas contraídas:

$$\psi_i = \sum_{\tau} c_{\tau i} \eta_{\tau}^{CGF} \quad (8)$$

El empleo de las Gaussianas contraídas reduce el número de coeficientes $c_{\tau i}$ desconocidos y a ser determinados por HF.

En muchas aplicaciones, a partir de un conjunto de funciones base seleccionado, se efectúa un cálculo CAC, resultando en un conjunto optimizado de exponentes para las funciones base, que ahora se pueden utilizar para los cálculos de estructura molecular. El conjunto base minimal es el que tiene una sola función por cada orbital de la teoría de la valencia elemental. Los resultados con los minimales quedan lejos del límite HF, una mejora significativa se obtiene adoptando un conjunto base doble zeta (DZ), en el cual cada función base del minimal se reemplaza por dos funciones base. En los triple zeta (TZ), son tres los reemplazantes de cada función base del minimal. En los conjuntos base de valencia dividida (SV) cada orbital atómico de valencia se representa por dos funciones base, mientras que para los orbitales de capas internas por una sola función base.

Cuando los enlaces se forman, los orbitales atómicos de distorsionan (o polarizan) por átomos adyacentes. Esta distorsión se puede tomar en cuenta a través de funciones base con valores más elevados para l . Por ejemplo, funciones tipo p modelan bien las distorsiones de un orbital tipo s , y las tipo d se usan para describir distorsiones en orbitales p . La adición de estas funciones de polarización, a por ejemplo un conjunto base DZ, resulta en un conjunto base llamado DZP.

Una forma de construir Gaussianas contraídas, es hacer un ajuste de mínimos cuadrados de N Gaussianas primitivas a un conjunto de STOs que ha sido previamente optimizado en un cálculo CAC atómico. Por ejemplo, se lleva a cabo el cálculo CAC sobre el carbono empleando STOs para encontrar las Gaussianas contraídas que representen mejor a los STOs $1s$, $2s$ y $2p$, y esas Gaussianas contraídas se usan para subsecuentes cálculos CAC sobre metano. A la expansión de los STOs en términos de N Gaussianas primitivas se les denomina STO-NG. Una elección común es $N=3$. Alternativamente, un cálculo CAC atómico empleando un conjunto de Gaussianas grande resulta en un conjunto optimizado de exponentes de Gaussianas (α), así como un conjunto de coeficientes CAC (c_{ij}) variacionalmente determinados para cada orbital espacial ψ_i . Estos parámetros pueden ser usados para obtener las Gaussianas contraídas para los cálculos moleculares. En el esquema de contracción $(4s)/[2s]^{6s}$, se usan cuatro

Gaussianas primitivas tipo s para construir dos funciones base para el hidrógeno atómico.

En el conjunto base 3-21G⁶⁶, una Gaussiana contraída compuesta de tres primitivas se usa para representar cada uno de los orbitales de capas internas, y cada orbital de la capa de valencia es representado por dos funciones, una de ellas es una Gaussiana contraída de dos primitivas y la otra es una primitiva (que usualmente es difusa -en el sentido de que es la que tiene el menor valor del exponente α -). Las primitivas se optimizan a nivel atómico y las contraídas que resultan se emplean en el cálculo molecular

La correlación electrónica. Aunque se pueden obtener buenos resultados con el método HF, el límite HF no corresponde a la función de onda exacta (dentro de la aproximación ABO). A la energía faltante se le llama la energía de correlación electrónica. Los factores que no se consideran en HF y que contribuyen a esta energía tienen que ver con la repulsión instantánea de los electrones con diferente spin que se acercan mucho (llamada correlación dinámica), y con el hecho de que existen otros orbitales de mayor energía que pueden ser ocupados. Para solucionar este problema, se consideran combinaciones lineales de la forma:

$$\psi = b_0 \psi_0 + \sum_{s > 0} b_s \psi_s \quad (9)$$

donde el primer factor ψ_0 , es el DS usual y cada sumando subsecuente ψ_s , corresponde a un determinante de Slater al cual se sustituyen progresivamente los orbitales ocupados, por orbitales virtuales que pudieran ser ocupados en estados excitados (orbitales antienlace).

A este método se le conoce como Interacción de Configuraciones (IC), las funciones de onda exactas (bajo ABO) solo se alcanzan con un conjunto base infinito, y con todas las configuraciones de excitación posibles⁶⁷ (IC completo). Hay un gran número de métodos⁶⁸ post-HF, que consideran de una u otra forma la energía de correlación (MP2, MP4, CID, QSISD, etc.), sin embargo resultan computacionalmente, muy costosos. La alternativa que surgió para abatir significativamente el tiempo de cómputo invertido, fue la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD).

LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD.

Desarrollo. Hohenberg y Kohn mostraron en 1964⁶⁹, que la ES, formulada como una ecuación de la función de onda para N -electrones en $4N$ variables (tres espaciales y una de spin para cada electrón), puede ser reformulada como una ecuación de la densidad electrónica que dependa únicamente de tres variables espaciales en todo el sistema. Gracias a este teorema de equivalencia y la resultante simplificación, vió su nacimiento la teoría del funcional de la densidad (TFD), que ha llegado a ser una invaluable alternativa a los métodos HF en muchas áreas de la física y de la química.

Un importante paso hacia la aplicación de la TFD a sistemas reales se dió al siguiente año²⁰, cuando Kohn y Sham publicaron las ecuaciones que llevan sus nombres (KS), derivadas del teorema Hohenberg-Kohn. Las ecuaciones KS replantean el problema de la ES acerca de los electrones interactuantes que se mueven en un potencial externo, en el problema de electrones que no interactúan y que se mueven en un potencial efectivo. Las contribuciones a la energía total son divididas en dos partes principales. La primera parte contiene energías cinéticas, energías potenciales y las energías de Coulomb clásicas entre electrones y el potencial eléctrico fijado por los núcleos (utilizando la ABO).

La segunda parte, la energía de intercambio-correlación, consiste del resto de las energías y por lo tanto incorpora los efectos de muchos cuerpos y los efectos cuánticos. Es costumbre dividir el funcional de la energía de intercambio-correlación en la parte de intercambio, para la cual hay una expresión exacta (aunque computacionalmente algo costosa de calcular), y la parte de correlación la cual es desconocida. La única parte desconocida de las ecuaciones KS es entonces la del funcional de intercambio-correlación. Si conociéramos este funcional, todas las propiedades de un sistema pueden ser calculadas explícitamente, tal y como las propiedades de los sistemas pequeños son calculadas con la ES.

El primer paso hacia el funcional desconocido fue la aproximación de densidad local (ADL), donde sólo la densidad electrónica en un punto en el sistema es usada para determinar la contribución de este punto a la energía total de intercambio-correlación del sistema. La ADL asume un gas de electrones homogéneo pero funciona bastante bien para sistemas no homogéneos, por lo que se sigue usando extensivamente. Intentos para determinar por qué el ADL funcionaba tan bien llevaron a un funcional aproximado reforzado: la aproximación del gradiente generalizado (AGG), donde algunos efectos no locales son incorporados por medio de gradientes de densidad electrónica, para determinar así, la contribución de un punto a la energía de intercambio-correlación total. En 1993 Becke propuso²¹ la mezcla de la AGG con el intercambio exacto, con lo que nació el primer funcional híbrido (B3LYP es el típico).

Las AGGs y los funcionales híbridos proveyeron de una mayor precisión para los sistemas moleculares. La TFD es ampliamente usada para: 1) calcular parámetros estructurales de semiconductores y óxidos con celdas unitarias grandes, 2) para calcular barreras de difusión y reacción, 3) en catálisis en fase gaseosa donde la naturaleza metálica del catalizador hace que los métodos tradicionales de ES sean inapropiados, etc.

Hoy día se acude a muchos de los funcionales aproximados, lo que es indicativo de la utilidad del método, y depende del sistema el escoger el más conveniente. Conforme la complejidad de los sistemas investigados con TFD crece, esta tarea resulta cada vez más difícil.

Aunque la TFD es una herramienta invaluable en las investigaciones de sistemas complicados, no se puede depender únicamente de ella, sino que debe combinarse con datos experimentales, por ejemplo. El problema es que los errores son más complicados de estimar para las contribuciones de la TFD que para las de la ES, lo que dificulta el juicio respecto a cuándo la TFD probablemente no de resultados precisos.

Los esfuerzos por mejorar los cálculos con TFD han sido encaminados principalmente hacia métodos numéricos mejorados y algoritmos más rápidos. En la actualidad hay disponibles varios programas eficientes de TFD, que no importando el método numérico, arrojan el mismo resultado para un funcional dado. El error residual recae en el mismo funcional de intercambio-correlación. La investigación actual también se enfoca en el desarrollo de métodos meta-AGG donde la densidad de energía cinética es incorporada, y por supuesto en la búsqueda del funcional exacto de intercambio-correlación.

El Método. En la formulación de Kohn y Sham de la TFD, para un sistema compuesto de n -electrones, $\rho(\mathbf{r})$ denota la densidad electrónica total en un punto particular \mathbf{r} del espacio. Se dice que la energía electrónica $E[\rho]$, es un funcional de la densidad electrónica, en el sentido de que dada una función $\rho(\mathbf{r})$, existe una sola energía correspondiente.

La energía electrónica exacta en el estado basal de un sistema de n -electrones, bajo la ABO, se puede escribir como:

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (10)$$

Donde los orbitales espaciales de un electrón ψ_i , son los orbitales de Kohn-Sham (KS). La densidad de carga exacta $\rho(\mathbf{r})$ en el estado basal es:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (11)$$

donde la suma es sobre todos los orbitales KS ocupados y es conocida una vez que estos orbitales han sido calculados. El primer término de la ecuación (10) representa la energía cinética de los electrones; el segundo término representa la atracción electrón-núcleo con la suma sobre los N núcleos, cada uno de número atómico Z_I ; el tercer término representa la interacción de Coulomb entre la distribución total de la carga (sumada sobre todos los orbitales) en \mathbf{r}_1 y en \mathbf{r}_2 ; el último término es la energía de intercambio-correlación del sistema, la cual también es un funcional de la densidad.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los orbitales KS son las soluciones a las ecuaciones KS, las cuales se derivan aplicando el análogo en TFD al principio variacional. Las ecuaciones KS para orbitales de un electrón tienen la forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{IC}(\mathbf{r}_1) \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (12)$$

donde ϵ_i son las energías de los orbitales KS y el potencial de intercambio-correlación, V_{IC} , es la derivada funcional de la energía de intercambio-correlación:

$$V_{IC}[\rho] = \frac{d E_{IC}[\rho]}{d \rho} \quad (13)$$

Las ecuaciones KS (12) se resuelven de forma autoconsistente. Inicialmente, se propone una ρ (para moléculas conviene superponer las densidades atómicas). Por medio de una forma aproximadas (la cual se mantiene fija durante el cómputo) de la dependencia funcional de E_{IC} sobre la densidad, se calcula V_{IC} como función de \mathbf{r} . El conjunto de ecuaciones KS es entonces resuelto para obtener los orbitales KS. Estos orbitales se emplean para calcular una densidad mejorada ρ' utilizando la ecuación (11), y el proceso se repite tantas veces sea necesario, hasta que la densidad y la E_{IC} convergen dentro de alguna tolerancia establecida. Al final, de la ecuación (10) se calcula $E[\rho]$.

Se acostumbra calcular los orbitales KS en términos de los coeficientes de un conjunto de funciones base, formalmente, el tiempo de cómputo crece a la tercera potencia del número de funciones base.

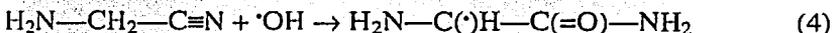
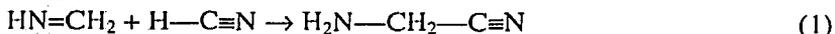
Actualmente, el más eficaz de los funcionales aproximados es el funcional híbrido B3LYP. Como todos los híbridos, la mezcla se compone de un funcional IC aproximado y del intercambio HF exacto. Se sabe que en el marco general el peso del intercambio es mayor que el de correlación, sin embargo el empleo de ambos funcionales, utilizando uno exacto para el intercambio, no funcionó bien porque en realidad estaban actuando individualmente, ignorándose mutuamente. La energía de intercambio-correlación debe considerarse en un mismo funcional. Becke construyó varios híbridos hasta llegar al B3LYP, el funcional de intercambio es el de Becke y se funde con el de correlación de Lee, Yang y Parr. Los tres parámetros adecuados que dan el peso a cada parte del híbrido fueron trabajo de Becke. Se han desarrollado otros en este mismo sentido pero no han resultado como se esperaba.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La búsqueda de aminoácidos y sus precursores en el medio interestelar ha sido muy activa en astroquímica y astrobiología, aún así no existe una detección convincente de siquiera la glicina, el más simple de los aminoácidos. Es posible que no se detecte debido a ciertas características propias de las nubes interestelares, a que se encuentre en granos de polvo o al fondo espectral, estos aspectos están en discusión. Sin embargo ya hay aminoácidos presentes en meteoritos carbonáceos y en abundancia apreciable, por lo que el definir las condiciones y tiempos de formación de estas biomoléculas resulta por demás interesante.

Por otro lado, durante los últimos años ha crecido rápidamente el interés en los métodos *ab initio* y TFD para estudiar los mecanismos y las energías de reacciones químicas, principalmente en fase gaseosa²². Uno de los objetivos principales de estos estudios, es la búsqueda de vías factibles para la formación de biomoléculas. Mientras que muchos grupos en el campo utilizan los métodos de correlación electrónica verdadera, el uso del funcional híbrido B3LYP es cada vez mayor debido a que en muchos de los casos, los resultados empatan muy bien con estas teorías de alto nivel (CISD, CCSD, CASSCF y G2.)²³, o incluso han demostrado ser excelentes aproximaciones a los datos obtenidos experimentalmente²⁴. Todo esto, aunado a una mayor economía computacional., hace de la TFD con el funcional B3LYP una promisoría herramienta para el estudio de reacciones orgánicas, incluyendo aquellas que pueden estarse llevando a cabo en el MI.

Dentro de la riqueza molecular que se encuentra en las nubes moleculares, la metilenimina merece atención especial pues se ha sugerido como precursora de la glicina y su aminonitrilo correspondiente. Basiuk²⁵ evaluó la plausibilidad de la formación de precursores de aminoácidos en las nubes interestelares densas a partir de metilenimina, HCN, el radical $\cdot\text{CN}$, agua y el radical $\cdot\text{OH}$, de acuerdo con las siguientes reacciones en fase gaseosa:



Los cálculos fueron hechos con métodos TFD al nivel de teoría B3LYP y con el conjunto base 6-311++G(d,p).

Las nubes moleculares se encuentran en condiciones de muy baja temperatura (10-15 K) y tienen densidades de 10^2 - 10^4 moléculas por cm^3 , es decir muy por debajo del mejor vacío logrado por el hombre. Así que para que una reacción pueda llevarse a cabo en la fase gaseosa, se requiere que esta sea exotérmica y sin barreras por energías de activación positivas. Los resultados mostraron que aún cuando todas las reacciones

son exotérmicas, la única que es incondicionalmente viable en fase gaseosa es la reacción 2. La reacción 4 exhibió una barrera asociada con un proceso de transferencia de protón (que un efecto túnel de protón podría facilitar). Para la primera reacción se encontraron tres estados de transición de alta energía (del orden de 23-33 kcal/mol con respecto al nivel de los reactantes), los cuales no permiten que esta reacción ocurra en fase gaseosa. Algo parecido se encontró para la tercera reacción, la de formación de la amida de glicina: tres estados de transición, de los cuales uno era muy energético (52 kcal/mol).

Existe una forma de disminuir la altura de las barreras sin tener que acudir a la compleja química catalítica que se lleva a cabo sobre los granos de polvo. Como ya se ha demostrado²⁶ para algunas reacciones de síntesis que involucran formaldehído, amoniaco, HCN, etc., el introducir un pequeño número de moléculas de agua en el sistema de reacción disminuye las energías de activación, esto podría funcionar para las reacciones 1, 3 y 4. Sin embargo al aumentar el tamaño del sistema, intervienen las consideraciones prácticas asociadas con el tamaño del conjunto base a emplearse. En el estudio de reacciones interestelares orgánicas, los conjuntos base de valencia dividida empleados (6-31G y 6-311G) con el método B3LYP usualmente no van más allá de las variedades polarizadas (d,p) y a lo más tienen funciones difusas únicamente en los átomos pesados²⁷. El uso de conjuntos base mayores como el 6-311++G(2df, p) es muy poco común debido a su elevado costo computacional, sin embargo puede que provea de un desempeño considerablemente más adecuado para estos estudios.

El objetivo de este trabajo es encontrar el conjunto base a partir del cual los resultados no presenten una mejoría significativa. Para esto, se escogió a la reacción 2 como modelo. Se llevaron a cabo optimizaciones de los puntos estacionarios más importantes (incluyendo los estados de transición principales) con una amplia gama de conjuntos base (25 en total). El objetivo específico es verificar hasta que punto los parámetros energéticos y geométricos son sensibles al incremento en el tamaño del conjunto base, en otras palabras, si ellos pueden converger a algún límite: esto permitiría de una selección del conjunto base más racional para posteriores estudios.

MÉTODOS

Para la realización de los cálculos se empleó la suite de programas Gaussian 98W²⁸. Todo el cómputo se realizó con el método híbrido de 3 parámetros de Becke y el funcional de intercambio de Lee, Yang y Parr (B3LYP) el cual está incluido en los programas. Los conjuntos base que se emplearon fueron:

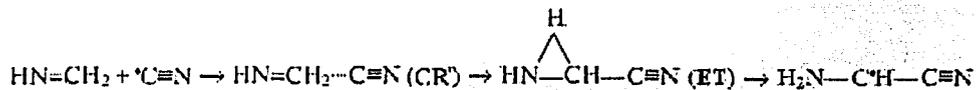
- i) los 21 de Pople que son más frecuentemente usados²⁹,
- ii) los de Dunning, que son coherentes con la correlación: cc-pVDZ cc-pVTZ y sus variedades aumentadas³⁰.

Por medio de las frecuencias vibracionales, las geometrías de los puntos estacionarios fueron totalmente optimizadas y caracterizadas, como mínimos (cero frecuencias imaginarias) o como puntos silla de primer orden (una frecuencia imaginaria) en la superficie de energía potencial. La búsqueda de los estados de transición fue llevada a cabo utilizando el procedimiento QST2: que busca los estados de transición a partir de las estructuras optimizadas de reactantes y productos. Las energías del punto cero (EPC), es decir la energía por vibraciones que permanezca a 0°K, también fueron obtenidas de las frecuencias de vibración.

Las características de las superficies de energía potencial no se afectaron por las correcciones debidas a esta energía del punto cero. Todas las optimizaciones cumplieron con el criterio de convergencia predeterminado en Gaussian 98W, el cual se basa en el número y la magnitud de los pasos que se van dando a lo largo de la búsqueda del punto estacionario

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para las estimaciones, se consideró una versión simplificada²⁵ de la reacción 2, la cual se muestra a continuación:



donde CR es el complejo de reacción y ET el estado de transición.

Criterios de evaluación. Para evaluar los efectos de los conjuntos bases en los parámetros energéticos y geométricos se calcularon los siguientes valores:

- Las energías totales de los reactantes (por separado), es decir: $\text{HN}=\text{CH}_2$ y $\bullet\text{C}\equiv\text{N}$, del complejo de reacción (CR), del estado de transición (ET) y de los productos.
- Las energías relativas (al nivel de los reactantes) para el CR, el ET y los productos.
- La longitud de los enlaces en el ET.
- Los ángulos de los enlaces en el ET.
- Los ángulos diedros en el ET.

La razón por la que sólo se consideró al ET para las optimizaciones geométricas es que, por regla, esta especie es la más sensible a las variaciones en el nivel de los cálculos.

Parámetros energéticos. Como puede verse en la figura 4, el cambio en la energía total dependiente de los distintos conjuntos base es similar para CR, ET y productos (por conveniencia los resultados para los conjuntos bases más simples STO-3G y 3-21G no se incluyeron en las gráficas, ya que los valores están muy lejos del intervalo principal; la lista completa de los parámetros calculados están en las tablas correspondientes a cada gráfica). Esto aplica tanto para los valores sin corregir como para los corregidos por la EPC. Si se toma un cambio en energía de 0.02 Hartrees como criterio arbitrario de convergencia se puede ver que la convergencia inicia con el conjunto 6-311G(d,p). Para los conjuntos base de Pople, el agregar funciones difusas en los átomos pesados reduce la energía ~ 0.005 Hartree, mientras que las funciones difusas sobre los átomos de hidrógeno casi no tienen efecto. Para los conjuntos base de Dunning, tanto normales como sus variaciones, aparece un cambio ligeramente mayor. Las energías totales obtenidas con estos últimos son siempre notablemente menores comparadas con las correspondientes a sus análogos de Pople. Por ejemplo cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ vs. 6-31G(d,p) y 6-31++G(d,p) respectivamente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

	REACTANTES		CR		ET		PRODUCTO	
	E	E+EPC	E	E+EPC	E	E+EPC	E	E+EPC
STO-3G	-184.908409	-184.861687	-185.018979	-184.968335	-184.940385	-184.893798	-185.028898	-184.977423
3-21 G	-186.292987	-186.248603	-186.388204	-186.340063	-186.327224	-186.282663	-186.424148	-186.374466
6-31G(d)	-187.338962	-187.293988	-187.424935	-187.376625	-187.36864	-187.323345	-187.455208	-187.405036
6-31G(d,p)	-187.345202	-187.300303	-187.430831	-187.38274	-187.377712	-187.332518	-187.463513	-187.413438
6-31+G(d,p)	-187.357792	-187.312966	-187.441074	-187.393112	-187.388166	-187.343123	-187.475487	-187.425656
6-31++G(d,p)	-187.357991	-187.313152	-187.441205	-187.393302	-187.388446	-187.343404	-187.475598	-187.425779
6-311G(d,p)	-187.395053	-187.350357	-187.478653	-187.430692	-187.425997	-187.381001	-187.513383	-187.463512
6-311+G(d,p)	-187.401271	-187.356595	-187.484371	-187.436611	-187.431814	-187.386886	-187.519809	-187.470073
6-311++G(d,p)	-187.401351	-187.356667	-187.484464	-187.436734	-187.431925	-187.386996	-187.519886	-187.470126
6-311G(2d,p)	-187.399908	-187.355224	-187.483355	-187.435359	-187.430181	-187.385278	-187.516408	-187.466621
6-311+G(2d,p)	-187.40599	-187.361345	-187.489141	-187.441231	-187.436172	-187.391304	-187.523224	-187.473525
6-311++G(2d,p)	-187.406054	-187.361404	-187.489188	-187.441303	-187.436246	-187.391379	-187.523255	-187.473563
6-311G(2df,2p)	-187.406151	-187.361421	-187.489761	-187.44166	-187.437339	-187.392335	-187.524726	-187.474838
6-311+G(2df,2p)	-187.412009	-187.367304	-187.495296	-187.447279	-187.443001	-187.398062	-187.531023	-187.481232
6-311++G(2df,2p)	-187.412069	-187.367361	-187.49534	-187.447331	-187.443067	-187.398086	-187.531056	-187.481271
6-311G(3df,2pd)	-187.409019	-187.364297	-187.492388	-187.444385	-187.440271	-187.395298	-187.527437	-187.477618
6-311+G(3df,2pd)	-187.414665	-187.369952	-187.497831	-187.449852	-187.445853	-187.400888	-187.533352	-187.483579
6-311++G(3df,2pd)	-187.414688	-187.369981	-187.497847	-187.449868	-187.445875	-187.40091	-187.533367	-187.483596
6-311G(3df,3pd)	-187.409633	-187.364913	-187.492878	-187.444905	-187.440978	-187.396005	-187.528328	-187.478553
6-311+G(3df,3pd)	-187.414716	-187.369995	-187.49793	-187.449937	-187.445993	-187.401025	-187.533386	-187.483628
6-311++G(3df,3pd)	-187.414746	-187.370025	-187.49795	-187.449955	-187.446016	-187.40105	-187.533403	-187.483648
cc-pVDZ	-187.352633	-187.308175	-187.437731	-187.390022	-187.385817	-187.341069	-187.470632	-187.420914
aug-cc-pVDZ	-187.370653	-187.326041	-187.454829	-187.40717	-187.402967	-187.358284	-187.489079	-187.439536
cc-pVTZ	-187.415188	-187.370497	-187.498283	-187.450292	-187.446031	-187.401091	-187.533295	-187.483472
aug-cc-pVTZ	-187.418911	-187.374256	-187.501955	-187.453998	-187.449962	-187.405036	-187.537391	-187.487639

TABLA 6. Valores en Hartrees de las energías totales correspondientes a la gráfica de la figura 4. Aquí se incluyen los conjuntos base STO-3G y 3-21G.

En lo referente a las energías relativas, las cuales son más relevantes para la caracterización de las superficies de energía potencial, las gráficas son menos uniformes (figura 5). Esto es, las diferencias entre los valores corregidos por la EPC y los sin corregir, no son las mismas para el complejo de reacción, ET y los productos. Para el ET es tan pequeña como 0.2 kcal/mol, mientras que para el resto, la diferencia es parecida y del orden de 2-3 kcal/mol.

Para el CR (figura 5), los resultados convergen empezando desde el conjunto base 6-31+G(d,p), después de un salto de 2 kcal/mol que se dio desde 6-31G(d,p), y permanecen dentro del intervalo de 0.5-kcal/mol (los valores correspondientes a aug-cc-pVDZ sin embargo, están fuera de este intervalo y residen notablemente por debajo de los valores de su análogo de Pople. Un comportamiento similar se observa para el ET, aunque el intervalo en donde las energías relativas convergen, es un poco más amplio (0.7 kcal/mol). Hay 3 conjuntos base (6-311G(2d,p) y ambas de sus variedades) que producen valores de energía elevados respecto a la tendencia general. En el caso del ET esta elevación es de 0.5 kcal/mol pero se incrementa en c.a. 1 kcal/mol para el producto. La razón puede ser que las dos funciones *d* en el conjunto base 2*d* son construidas tomando el exponente de la función *d* en el conjunto base 1*d* y multiplicándola por 2 y 0.5, las energías Hartree-Fock producidas con el conjunto base 2*d* son frecuentemente mayores que las obtenidas con variedades polarizadas sencillamente, porque los exponentes son divididos muy ampliamente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

	CR E	E+EPC	ET E	E+EPC	PRODUCTO E	E+EPC
STO-3G	-69.3837254	-68.9228332	-20.0852438	-20.1499576	-75.6079921	-72.6254395
3-21 G	-59.7495721	-57.3920189	-21.4840428	-21.3729736	-82.3047735	-78.9802282
6-31G(d)	-53.9488742	-51.8555026	-18.6232269	-18.4217964	-72.9454693	-69.683675
6-31G(d,p)	-53.7332871	-51.7300007	-20.4003338	-20.2152185	-74.2412765	-70.9932873
6-31+G(d,p)	-52.2602462	-50.2923764	-19.0599823	-18.923804	-73.8547306	-70.7140456
6-31++G(d,p)	-52.2175755	-50.2948864	-19.1108018	-18.9834174	-73.7995098	-70.6745125
6-311G(d,p)	-52.4597942	-50.4109757	-19.417654	-19.2294011	-74.2531991	-71.0058375
6-311+G(d,p)	-52.1460395	-50.2108002	-19.1660227	-19.0078903	-74.3837211	-71.206523
6-311++G(d,p)	-52.1541971	-50.2409206	-19.1857277	-19.0298531	-74.3655233	-71.1947178
6-311G(2d,p)	-52.3637852	-50.2854738	-18.9965951	-18.8591705	-73.1048568	-69.9026758
6-311+G(2d,p)	-52.1780424	-50.1292239	-18.9394917	-18.7995571	-73.5654487	-70.3940157
6-311++G(2d,p)	-52.1673748	-50.1373815	-18.9457668	-18.8095973	-73.5447409	-70.380838
6-311G(2df,2p)	-52.4660693	-50.3507348	-19.5707663	-19.3988287	-74.4069939	-71.170245
6-311+G(2df,2p)	-52.2633837	-50.1850723	-19.4477744	-19.2745818	-74.6824156	-71.4909023
6-311++G(2df,2p)	-52.2533436	-50.1819347	-19.4515395	-19.2802294	-74.6654729	-71.4796071
6-311G(3df,2pd)	-52.3148395	-50.2559808	-19.6109269	-19.453422	-74.30842	-71.110004
6-311+G(3df,2pd)	-52.1874551	-50.1380009	-19.5707663	-19.4126339	-74.47722	-71.302022
6-311++G(3df,2pd)	-52.1830625	-50.1298514	-19.5701388	-19.4082413	-74.4722	-71.2944918
6-311G(3df,3pd)	-52.2370283	-50.1957399	-19.6692853	-19.5105254	-74.4822401	-71.3101796
6-311+G(3df,3pd)	-52.2175755	-50.1643644	-19.6266146	-19.4716198	-74.4665524	-71.305787
6-311++G(3df,3pd)	-52.2113004	-50.1568343	-19.6222221	-19.4684822	-74.4583947	-71.2995119
cc-pVDZ	-53.3995857	-51.35977	-20.8232752	-20.6412975	-74.0454935	-70.7447935
aug-cc-pVDZ	-52.8212397	-50.9092182	-20.277342	-20.2327888	-74.31344	-71.2191907
cc-pVTZ	-52.1430512	-50.0721206	-19.3542755	-19.1980256	-74.1132645	-70.8928858
aug-cc-pVTZ	-52.1108989	-50.0388625	-19.4847975	-19.3147424	-74.3473258	-71.1489096

TABLA 7. Valores en kcal/mol de la energías relativas correspondientes a la gráfica de la figura 5. Se incluyen los conjuntos base STO-3G y 3-21G.

Parámetros geométricos. Los efectos de los conjuntos base en las geometrías fueron estimados en términos de longitudes de enlace, ángulos de enlace, y ángulos diedros para el estado de transición principal (para la numeración atómica, ver figura 6). Para la mayoría de las longitudes de los enlaces (figura 7), una convergencia dentro de 0.01 Å es observada empezando con 6-31G(d), con la excepción del C(6)—N(7) para el cual hay un cambio más pronunciado de las variedades de 6-31G a los conjuntos base de valencia dividida triple [6-311G(d,p) y subsecuentes]. También para este enlace, tanto cc-pVDZ como aug-cc-pVDZ dan longitudes cercanas a las calculadas con sus contrapartes de Pople, mientras que en otros casos, los primeros dan una mayor distancia interatómica de hasta 0.01 Å, comparada con los valores obtenidos con 6-31G(d,p) y 6-31++G(d,p).

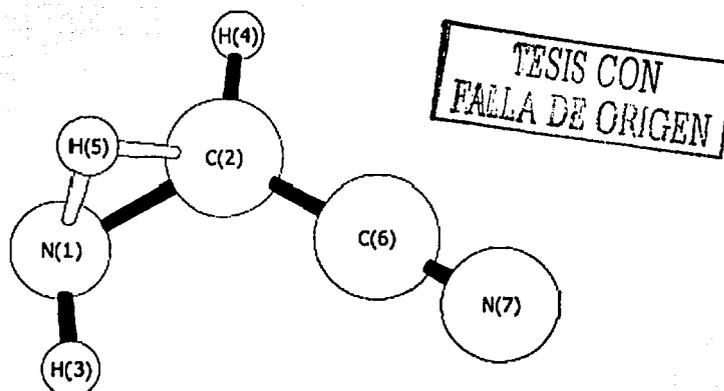


FIGURA 6. Esquema de numeración atómica para el estado de transición principal para la reacción $\text{HN}=\text{CH}_2 + \text{C}\equiv\text{N} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{C}(\cdot)\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$.

	N1-H3	N1-H5	N1-C2	C2-H5	C2-H4	C2-C6	C6-N7
STO-3G	1.085	1.314	1.534	1.312	1.102	1.444	1.205
3-21G	1.046	1.317	1.506	1.295	1.083	1.405	1.171
6-31G(d)	1.029	1.3	1.451	1.26	1.087	1.422	1.168
6-31G(d,p)	1.028	1.3	1.452	1.253	1.086	1.423	1.167
6-31+G(d,p)	1.027	1.301	1.448	1.257	1.086	1.424	1.168
6-31++G(d,p)	1.027	1.302	1.448	1.258	1.086	1.424	1.168
6-311G(d,p)	1.025	1.302	1.45	1.253	1.084	1.419	1.159
6-311+G(d,p)	1.025	1.302	1.446	1.257	1.084	1.42	1.159
6-311++G(d,p)	1.025	1.302	1.446	1.257	1.084	1.42	1.159
6-311G(2d,p)	1.025	1.301	1.449	1.254	1.083	1.42	1.156
6-311+G(2d,p)	1.024	1.301	1.445	1.257	1.083	1.419	1.157
6-311++G(2d,p)	1.024	1.301	1.445	1.257	1.083	1.419	1.157
6-311G(2df,2p)	1.022	1.3	1.447	1.251	1.082	1.417	1.156
6-311+G(2df,2p)	1.022	1.3	1.444	1.254	1.082	1.417	1.156
6-311++G(2df,2p)	1.022	1.3	1.444	1.254	1.082	1.417	1.156
6-311G(3df,2pd)	1.023	1.299	1.445	1.252	1.082	1.417	1.156
6-311+G(3df,2pd)	1.022	1.3	1.443	1.254	1.082	1.418	1.156
6-311++G(3df,2pd)	1.022	1.3	1.443	1.254	1.082	1.418	1.156
6-311G(3df,3pd)	1.022	1.3	1.445	1.252	1.082	1.418	1.156
6-311+G(3df,3pd)	1.022	1.3	1.443	1.254	1.082	1.417	1.156
6-311++G(3df,3pd)	1.022	1.3	1.443	1.254	1.082	1.418	1.156
cc-pVDZ	1.032	1.309	1.454	1.257	1.094	1.426	1.168
aug-cc-pVDZ	1.028	1.306	1.449	1.261	1.09	1.426	1.167
cc-pVTZ	1.022	1.3	1.446	1.252	1.082	1.417	1.157
aug-cc-pVTZ	1.022	1.3	1.444	1.255	1.082	1.418	1.156

TABLA 8. Longitudes en Å de los enlaces en el ET correspondientes a la gráfica de la figura 7.

Los ángulos de enlace triatómicos resultaron ser menos sensibles a las diferencias en los conjuntos base arriba mencionadas (figura 8). En particular, en ningún caso las variedades de valencia dividida triple produjeron ángulos substancialmente distintos de a calculados con las variedades de 6-31G. Así que los ángulos de enlace llegan a converger empezando desde 6-31G(d). En muchos casos varían únicamente dentro de 0.5° [e.g., (4)-C(2)-C(6), N(1)-C(2)-H(4), H(5)-C(2)-H(4), and N(1)-C(2)-H(5)]. Las excepciones son H(3)-N(1)-C(2) y H(3)-N(1)-H(5) donde esta variación alcanza 1° , especialmente cuando se agregan funciones difusas en los átomos pesados, pero este efecto disminuye gradualmente al aumentar el tamaño del conjunto base. Aparte de esto, hay una diferencia de 0.6° - 1.0° entre estos dos ángulos al calcular con cc-pVDZ y con 6-31G(d,p).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

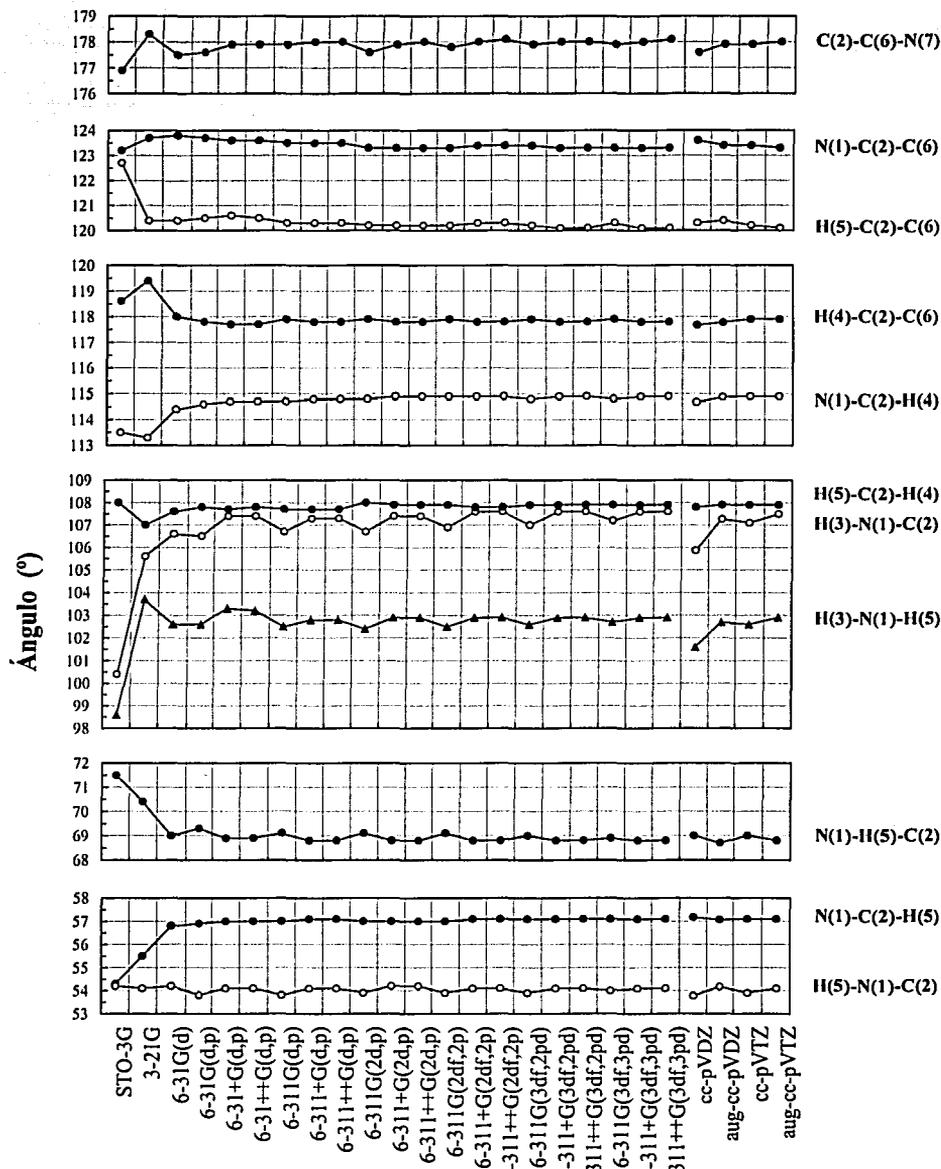


FIGURA 8. Efecto del conjunto base en los ángulos de los enlaces en el estado de transición principal para la reacción $\text{HN}=\text{CH}_2 + \bullet\text{C}\equiv\text{N} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{C}(\bullet)\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$. Para la numeración atómica, consultar la figura 6.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

	H3-N1-C2	H3-N1+H5	N1-C2+H4	N1-C2+H5	N1-C2-O6	N1-H5-C2	H5-N1-C2	H5-C2+H4	H5-C2-O6	H4-C2-O6	C2-O6-N7
STO-3G	100.4	98.6	113.5	54.3	123.2	71.5	54.2	108	122.7	118.6	176.9
3-21G	105.6	103.7	113.3	55.5	123.7	70.4	54.1	107	120.4	119.4	178.3
6-31G(d)	106.6	102.6	114.4	56.8	123.8	69	54.2	107.6	120.4	118	177.5
6-31G(d,p)	106.5	102.6	114.6	56.9	123.7	69.3	53.8	107.8	120.5	117.8	177.6
6-31+G(d,p)	107.4	103.3	114.7	57	123.6	68.9	54.1	107.7	120.6	117.7	177.9
6-31+G(d,p)	107.4	103.2	114.7	57	123.6	68.9	54.1	107.8	120.5	117.7	177.9
6-311G(d,p)	106.7	102.5	114.7	57	123.5	69.1	53.8	107.7	120.3	117.9	177.9
6-311+G(d,p)	107.3	102.8	114.8	57.1	123.5	68.8	54.1	107.7	120.3	117.8	178
6-311+G(d,p)	107.3	102.8	114.8	57.1	123.5	68.8	54.1	107.7	120.3	117.8	178
6-311G(2d,p)	106.7	102.4	114.8	57	123.3	69.1	53.9	108	120.2	117.9	177.6
6-311+G(2d,p)	107.4	102.9	114.9	57	123.3	68.8	54.2	107.9	120.2	117.8	177.9
6-311+G(2d,p)	107.4	102.9	114.9	57	123.3	68.8	54.2	107.9	120.2	117.8	178
6-311G(2df,2p)	106.9	102.5	114.9	57	123.3	69.1	53.9	107.9	120.2	117.9	177.8
6-311+G(2df,2p)	107.6	102.9	114.9	57.1	123.4	68.8	54.1	107.8	120.3	117.8	178
6-311+G(2df,2p)	107.6	102.9	114.9	57.1	123.4	68.8	54.1	107.8	120.3	117.8	178.1
6-311G(3df,2pd)	107	102.6	114.8	57.1	123.4	69	53.9	107.9	120.2	117.9	177.9
6-311+G(3df,2pd)	107.6	102.9	114.9	57.1	123.3	68.8	54.1	107.9	120.1	117.8	178
6-311+G(3df,2pd)	107.6	102.9	114.9	57.1	123.3	68.8	54.1	107.9	120.1	117.8	178
6-311G(3df,3pd)	107.2	102.7	114.8	57.1	123.3	68.9	54	107.9	120.3	117.9	177.9
6-311+G(3df,3pd)	107.6	102.9	114.9	57.1	123.3	68.8	54.1	107.9	120.1	117.8	178
6-311+G(3df,3pd)	107.6	102.9	114.9	57.1	123.3	68.8	54.1	107.9	120.1	117.8	178.1
cc-pVDZ	105.9	101.6	114.7	57.2	123.6	69	53.8	107.8	120.3	117.7	177.6
aug-cc-pVDZ	107.3	102.7	114.9	57.1	123.4	68.7	54.2	107.9	120.4	117.8	177.9
cc-pVTZ	107.1	102.6	114.9	57.1	123.4	69	53.9	107.9	120.2	117.9	177.9
aug-cc-pVTZ	107.5	102.9	114.9	57.1	123.3	68.8	54.1	107.9	120.1	117.9	178

TABLA 9. Ángulos de los enlaces en el ET correspondientes a la gráfica de la figura 8.

A primera vista, no se observa ninguna convergencia para los ángulos diedros (figura 9). Esta impresión es causada por diferencias abruptas dentro del intervalo completo de conjuntos base, para los valores de las tres torsiones: N(1)-C(2)-C(6)-N(7), H(4)-C(2)-C(6)-N(7), y H(5)-C(2)-C(6)-N(7). Todas ellas están asociadas con el fragmento C(2)-C(6)-N(7), y todos los perfiles de las curvas tienen una forma similar, desde el 6-31G(d) hasta el mayor de los conjuntos base. La variabilidad de dichas torsiones alcanza el valor de 10°. Para los demás diedros, el comportamiento es mucho más uniforme y como en el caso de los ángulos triatómicos, se observan variaciones cercanas a ~1°, empezando con el 6-31G(d). En todos los casos no hay un efecto estable debido a la adición de funciones de polarización y funciones difusas tanto en átomos pesados como en ligeros.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

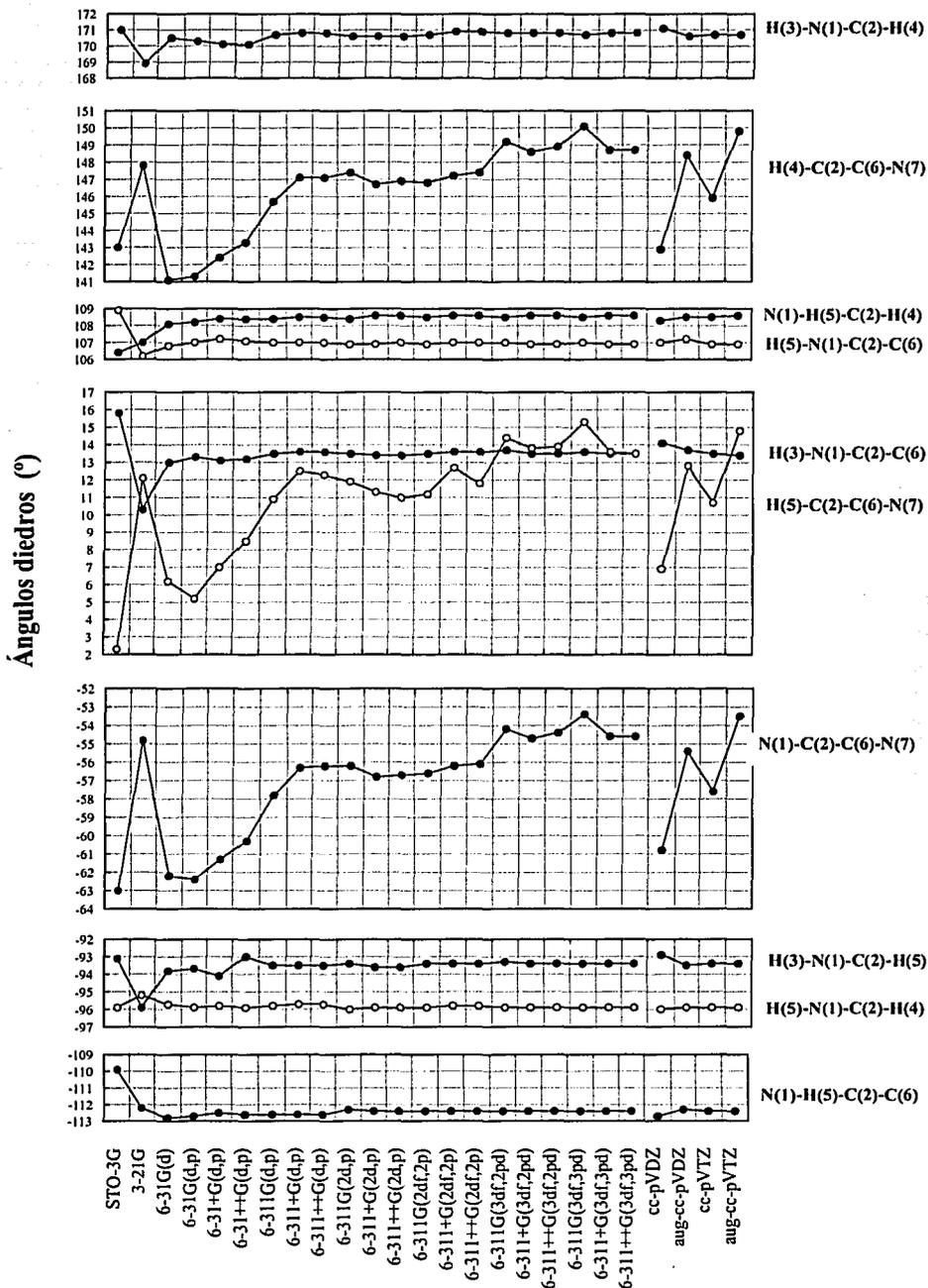


FIGURA 9. Efecto del conjunto base en los ángulos diedros en el estado de transición principal para la reacción $\text{HN}=\text{CH}_2 + \bullet\text{C}\equiv\text{N} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{C}(\bullet)\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$. Para la numeración atómica, consultar la fig. 6.

	H3-N1-C2+H4	H3-N1-C2+H5	H3-N1-C2-O6	H5-N1-C2+H4	H5-N1-C2-O6	H5-C2-O6-N7	N1-H5-C2+H4	N1-H5-C2-O6	N1-C2-O6-N7	H4-C2-O6-N7
STO-3G	171	-93.1	15.8	-95.9	108.9	2.3	106.4	-109.9	-63	143
3-21G	168.9	-95.9	10.3	-95.2	106.2	12.1	107	-112.2	-54.8	147.8
6-31G(d)	170.5	-93.8	13	-95.7	106.8	6.2	108.1	-112.8	-62.2	141.1
6-31G(d,p)	170.3	-93.7	13.3	-95.9	107	5.2	108.2	-112.7	-62.4	141.3
6-31+G(d,p)	170.1	-94.1	13.1	-95.8	107.2	7	108.4	-112.5	-61.3	142.4
6-31++G(d,p)	170.1	-93	13.2	-95.9	107.1	8.5	108.4	-112.6	-60.3	143.3
6-311G(d,p)	170.7	-93.5	13.5	-95.8	107	10.9	108.4	-112.6	-57.8	145.7
6-311+G(d,p)	170.8	-93.5	13.6	-95.7	107	12.5	108.5	-112.6	-56.3	147.1
6-311++G(d,p)	170.8	-93.5	13.6	-95.7	107	12.3	108.5	-112.6	-56.2	147.1
6-311G(2d,p)	170.6	-93.4	13.5	-96	106.9	11.9	108.4	-112.3	-56.2	147.4
6-311+G(2d,p)	170.6	-93.6	13.4	-95.9	106.9	11.3	108.6	-112.4	-56.8	146.7
6-311++G(2d,p)	170.6	-93.6	13.4	-95.9	107	11	108.6	-112.4	-56.7	146.9
6-311G(2df,2p)	170.7	-93.4	13.5	-95.9	106.9	11.2	108.5	-112.4	-56.6	146.8
6-311+G(2df,2p)	170.9	-93.4	13.6	-95.8	107	12.7	108.6	-112.4	-56.2	147.2
6-311++G(2df,2p)	170.9	-93.4	13.6	-95.8	107	11.8	108.6	-112.4	-56.1	147.4
6-311G(3df,2pd)	170.8	-93.3	13.7	-95.9	107	14.4	108.5	-112.4	-54.2	149.2
6-311+G(3df,2pd)	170.8	-93.4	13.5	-95.9	106.9	13.8	108.6	-112.4	-54.7	148.6
6-311++G(3df,2pd)	170.8	-93.4	13.5	-95.9	106.9	13.9	108.6	-112.4	-54.4	148.9
6-311G(3df,3pd)	170.7	-93.4	13.6	-95.9	107	15.3	108.5	-112.4	-53.4	150.1
6-311+G(3df,3pd)	170.8	-93.4	13.5	-95.9	106.9	13.6	108.6	-112.4	-54.6	148.7
6-311++G(3df,3pd)	170.8	-93.4	13.5	-95.9	106.9	13.5	108.6	-112.4	-54.6	148.7
cc-pVDZ	171.1	-92.9	14.1	-96	107	6.9	108.3	-112.7	-60.8	142.9
aug-cc-pVDZ	170.6	-93.5	13.7	-95.9	107.2	12.8	108.5	-112.3	-55.4	148.4
cc-pVTZ	170.7	-93.4	13.5	-95.9	106.9	10.7	108.5	-112.4	-57.6	145.9
aug-cc-pVTZ	170.7	-93.4	13.4	-95.9	106.9	14.8	108.6	-112.4	-53.5	149.8

bF

TABLA 10. Ángulos diedros en el ET correspondientes a la gráfica de la figura 9.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

CONCLUSIONES

Para estudios B3LYP de la formación de precursores de aminoácidos en el medio interestelar (y puede que también para otras reacciones orgánicas en fase gaseosa), se puede recomendar el empleo del conjunto base 6-31+G(d,p), o a lo más el 6-311G(d,p), en términos de un balance óptimo entre costo computacional y precisión en los resultados.

El agregar más polarización y el incluir funciones difusas no causan cambios substanciales en los parámetros energéticos ni en los geométricos, tales como longitud y ángulos de los enlaces, por lo que no se puede justificar el gasto que implican en tiempo de cómputo.

A partir del conjunto base 6-31G(d), los ángulos y longitudes de enlace convergen dentro de 0.01 Å y 1° respectivamente. Por lo que este conjunto base es el recomendado para pre-optimización de estructuras.

Es así que con una selección de conjuntos base respaldada por los datos aquí obtenidos y utilizando el método B3LYP, podemos esperar grandes beneficios en posteriores estudios de reacciones que puedan estarse llevando a cabo en las nubes moleculares. Entre más grande es un sistema, mayor deberá ser la complejidad del conjunto base que se emplee si lo que queremos es un alto nivel de precisión, es por eso que estudios como el aquí presentado, deben hacerse para otros sistemas y así poder tener cálculos lo más confiables posibles.

Si bien la fase gaseosa es la más fácil de extrapolar con la clase de técnicas aquí descritas, sería de gran interés empezar a explorar reacciones bajo un potencial que simule algunas de las características de los granos de polvo interestelar. Mucha química debe de estarse llevando a cabo en ellos, y la detección de las moléculas ahí formadas se torna muy difícil si es que no pasan a formar parte de la fase gaseosa.

Por lo pronto lo más inmediato es seguir investigando la formación de glicina. La reacción aquí estudiada es viable en condiciones de muy baja temperatura, con todos los conjuntos base se pudo ver esto, confirmando los resultados de Basiuk²³, en ella el producto es un aminonitrilo, para obtener glicina, es necesario llevar a cabo dos hidrólisis y así tener un carboxilo en lugar del nitrilo, la primera hidrólisis es hasta cierto punto factible que sí se lleve a cabo, y de la segunda aún no se tienen resultados.

APÉNDICE A

Significado de siglas y algunos términos empleados.

ABO	Aproximación Born-Oppenheimer.
AGB, estrellas	Estrellas de la Rama Asintótica de Gigantes, son un grupo de estrellas muy evolucionadas que en el diagrama HR aparecen como una rama asintótica a la rama de las gigantes rojas.
Albedo	Grado de potencia reflectora de una superficie, especialmente la de los planetas y satélites
B3LYP	Funcional híbrido desarrollado por Becke, en el cual se mezcla el funcional de intercambio de Becke y el de correlación de Lee, Yang y Parr.
Bariónica, masa	El protón y el neutrón son bariones (partículas con 3 quarks), por lo que masa bariónica se refiere a la masa compuesta de estas dos partículas.
Basalto	Roca volcánica, generalmente compuesta de fedespalto y piroxeno.
CR	Complejo de reacción.
CAC	Campo autoconsistente, en inglés "self-consistent field" (SCF).
DPP	Discos protoplanetarios.
Diagrama HR	Diagrama de Hertzsprung-Russell, es un plano temperatura-luminosidad (o equivalentes), en donde cada estrella es situada de acuerdo a estos parámetros. Ha sido muy útil para la clasificación de las estrellas, la llamada Secuencia Principal es una banda que aparece en este diagrama y que corresponde a las estrellas que están en la etapa de fusión de hidrógeno, de ella se desprenden varias ramas que corresponden a estrellas más evolucionadas.
Diastereoisómero	Isómero que difiere en el arreglo espacial de sus átomos, pero que no es imagen especular.
ES	Ecuación de Schrödinger.
Eón	Unidad temporal correspondiente a mil millones de años, también se denominan así a las divisiones del tiempo geológico más fundamentales.
EPC	Energía del punto cero, en inglés "zero-point energy" (ZPE), se refiere a la energía vibracional de una molécula a 0°K.
ET	Estado de transición, definido como un punto silla de primer orden en la superficie de energía potencial.
Flujo bipolar	Durante la formación estelar, las protoestrellas expelen gran cantidad de masa a través de flujos en ambos sentidos del eje de rotación.
Gneis	Roca metamórfica, típicamente de estructura bandeada de composición cuarzo, feldespatos, piroxenos, anfíboles, micas y opacos (similar al granito).

GTO	Orbitales tipo Gaussianas (Gaussian-type orbitals)
Hartree	Unidad atómica de energía, se define como la energía de repulsión de Coulomb entre dos electrones a una distancia de un radio de Bohr, que es la distancia media entre el electrón y el núcleo en el átomo de hidrógeno en el estado basal.
HAPs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos.
HF	Hartree-Fock.
Interacción débil	Una de las cuatro fuerza fundamentales de la naturaleza, es responsable de varios fenómenos como la radioactividad y la conversión de protón a neutrón.
Komatiitas	Lavas procedentes de la fusión de las peridotitas (rocas ígneas de olivino, piroxeno, sin cuarzo y sin fedespaltos) del manto.
KS, ecuaciones orbitales	Ecuaciones (orbitales) de Kohn-Sham.
IR	Infrarrojo.
MA	Millones de años
MI	Medio Interestelar
NM	Nubes moleculares, también llamadas nubes densas, nubes frías ó nubes oscuras.
OEJ	Objeto estelar joven.
Pergelisuelo	Capa de suelo situada a cierta profundidad, que permanece helada a lo largo de todo el año
Querógeno	Material fósil sólido que se encuentra en algunas rocas del fondo marino ó lacustre.
STO	Orbitales tipo Slater (Slater-type orbitals)
T-Tauri	Protoestrellas que emiten en el IR.
TFD	Teoría del funcional de la densidad, en inglés "density functional theory" (DFT)
UA	Unidad astronómica, es la distancia media entre el Sol y la Tierra.

REFERENCIAS

1. Wetherill, G. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **18**, 205 (1990)
2. Bachiller, R. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **34**, 111 (1996)
3. van Dishoeck, E., et al. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **36**, 317 (1998)
4. Boss, A. *Science* **276**, 1836 (1997)
5. Mayer, L., et al. *Science* **298**, 1756 (2002)
6. Boss, A., et al. *Icarus* **156**, 291 (1997)
7. Reeves, H. *The Century of Space Science* (Kluwer Academic Publishers; 2001), 423
8. Busso, M. et al. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **37**, 239 (1999)
9. Somerville, W., et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89**, 2261 (1993)
10. Klisch, E., et al. *Astronom. Astrophys.* **304**, L5 (1995)
11. Turner, B. *Astrophys. J.* **542**, 837 (2000)
12. Ikeda, M., et al. *Astrophys. J.* **527**, L59 (1999)
13. Schilke, P., et al. *Astronom. Astrophys.* **294**, L17 (1995)
14. Herbst, E., et al. *Astrophys. J.* **269**, 329 (1983)
15. Lai, S., et al. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* **128**, 271 (2000)
16. Numelin, A., et al. *Astronom. Astrophys.* **341**, L59 (1999)
17. Teixera, T., et al. *Astronom. Astrophys.* **347**, L19 (1999)
18. Gibb, E. *Astrophys. J.* **536**, 347 (2000)
19. Koerner, D., et al. *Icarus* **106**, 2 (1993)
20. Dutrey, A., et al. *Astron. Astrophys.* **31**, L55-8 (1997)
21. Aston, B. *Nature* **114**, 786 (1924)
22. Rubey, W. *Geol. Soc. Am. Bull.* **62**, 1111 (1951)
23. Safronov, V. *Protostars and Protoplanets II* (Univ. Arizona Press; 1986), 959
Wetherill, G. *Science* **228**, 877 (1985)
24. Newsom, H., et al. *Science* **252**, 926 (1991)
25. Wilde, S. A., et al. *Nature* **409**, 175-178 (2001).
26. Stern, R., et al. *Geosci. Can.* **25-1**, 27-31 (1998).
27. Matsui, T., et al. *Nature* **319**, 303 (1986)
Zahnle, J., et al. *Icarus* **74**, 62 (1988)
28. Dreibus, G. *Origin and evolution of planetary and satellite atmospheres* (Univ Arizona; 1989), p. 268
29. Hunten, D. *Science* **259**, 905 (1993)
30. Ozima, M., et al. *Nature* **284**, 313 (1980);
Zahnle, J., et al. *Geochim Cosmochim. Acta* **54**, 2577 (1990)
31. Ozima, M., et al. *Origin and evolution of planetary and satellite atmospheres* (Univ Arizona; 1989), p. 306;
Zahnle, J., et al. *Icarus* **84**, 502 (1990)
32. Canuto, V., et al. *Nature* **296**, 816 (1982)
33. Walker, J. *Orig. Life* **16**, 117 (1985);
Kasting, J. *Orig. Life* **20**, 199 (1990)
34. Ronov, A., et al. *Geochemistry* **11**, 1041 (1967)
35. Kasting, J., et al. *Science* **234**, 1383 (1986)
36. Anders, E., et al. *Science* **198**, 453 (1977);
Chyba, F. *Nature* **330**, 632 (1987).

37. Chameides, W., et al. *Orig. Life* **11**, 291 (1981);
Fegley, B., et al. *Nature* **319**, 305 (1986).
38. Buick, R., et al. *Alcheringa* **5**, 161 (1981).
39. Miller, S. *Science* **117**, 528 (1953).
Miler, S., Urey, H. *Science* **130**, 245 (1959)
40. Holland, H. *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans* (Princeton Univ. Press, 1984).
41. Levine, J. *J. Mol. Evol.* **18**, 161 (1982).
42. Hunten, D. *Science* **259**, 915 (1993).
43. Watson, A., et al. *Earth Planet Sci. Lett.* **68**, 1 (1984).
44. Carr, M. *Water on Mars* (Cambridge Univ. Press; 1996).
45. Rieder, R., et al. *Science* **278**, 1771 (1997).
46. Carr, M. *Nature* **391**, 363 (1998).
47. Belton, M. *Science* **274**, 277 (1996).
48. Raulin, F. *The Molecular origins of Life: assembling pieces of the puzzle* (Cambridge Univ. Press; 1998). p. 365.
49. Cronin, J., et al. *Meteorites and the Early Solar System* (University of Arizona Press; 1998) p. 819.
50. Oparin, A. *The Origin of Life* (MacMillan Publishing; 1938).
51. Miller, S., et al. *Origin of Life* (Reidel; 1981), p.135.
52. Shapiro, R. *Orig. Life Evol. Biosph.* **25**, 83 (1995).
53. Lindahl, T. *Nature* **362**, 709 (1993).
54. Corliss, J., et al. *Oceanologica Acta* **4**, Suppl., 59 (1981).
55. Lahav, N., et al. *Science* **201**, 67 (1978).
56. Miller, S., et al. *Nature* **334**, 609 (1988).
57. Chyba, C., et al. *Science* **249**, 366 (1990).
58. Crick, F. *Life Itself* (Simon and Schuster; 1981).
59. Bernstein, M., et al. *Nature* **416**, 401 (2002).
Muñoz, G., et al. *Nature* **416**, 403 (2002).
60. Messenger, S. *Nature* **404**, 968 (2000).
61. Itaya, M. *FEBS Lett.* **362**, 257 (1995).
62. Daniel, T., et al. *The Past, Present and Future of Quantum Chemistry*, in *Chemistry for the 21st Century*, Keinan, E., et al. (eds.), (Wiley-VCH, 2001).
63. Levine, I. *Quantum Chemistry* (Prentice Hall; 1991).
Szabo, A. *Modern Quantum Chemistry* (MacMillan Publishing; 1982).
64. Boys, S. *Proc. R. Soc. (London)*, **A200**, 542 (1950).
65. Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965).
66. Hehre, W., et al. *Ab initio molecular orbital theory* (Wiley, 1986).
67. Löwdin, P. *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
68. Bartlett, R., et al. *Rev. Comput. Chem.* **5**, 65 (1995).
69. Hohenberg, P., Kohn, W. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
70. Kohn, W., Sham, L. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
71. Becke, A. *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
72. Herbst, E., et al. *Astrophys. J.* **463**, L113 (1996).
Balucani, N., et al. *J. Chem. Phys.* **113**, 8643 (2000).
Milburn, R., et al. *J. Phys. Chem A* **103**, 7228 (1999).
73. Fukazawa, K., et al. *Astrophys. J.* **505**, 278 (1998).
Osamura, Y., et al. *Astrophys. J.* **519**, 519 (1999).
Balta, B., et al. *J. Phys. Chem. A* **104**, 69 (2000).

- Díaz, N., et al. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 6710 (2000).
74. Arulmozhiraja, S., et al. *J. Phys. Chem. A* **104**, 7068 (2000).
Choi, Y., et al. *J. Phys. Chem. A* **104**, 7030 (2000).
Zhu, C., et al. *J. Phys. Chem. A* **104**, 7061 (2000).
75. Basiuk, V. *J. Phys. Chem. A* **105**, 42 (2001).
76. Woon, D. *Icarus* **149**, 277 (2001).
77. Balucani, N., et al. *J. Chem. Phys.* **113**, 8643 (2000).
Milburn, R., et al. *J. Phys. Chem A* **103**, 7228 (1999).
Osamura, Y., et al. *Astrophys. J.* **519**, 519 (1999).
Ding, Y., et al. *J. Chem. Phys.* **113**, 1745 (2000).
78. Frisch, M., et al. *Gaussian 98W*, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburg, PA, 1998.
79. Hariharan, P., et al. *Chem. Phys. Lett.* **66**, 217 (1972).
Binkley, J., et al. *Int. J. Quantum Chem.* **9**, 229 (1975).
Krishnan, R., et al. *J. Chem. Phys.* **72**, 4244 (1980).
80. Dunning, T. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
Kendall, R. *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).