

00571

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**



FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

1  
2

PROCESOS DE POLIMERIZACION Y  
TRANSPORTE EN CANALES Y LAS  
IMPLICACIONES PARA LA SINTESIS  
PREBIOTICA

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

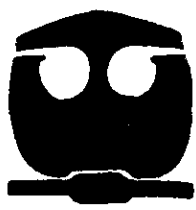
**MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS  
(FISICOQUIMICA)**

P R E S E N T A :

**ADA LIZETTE CRUZ GONZALEZ**

DIRECTOR DE TESIS:  
DR. GERMINAL COCHO GIL

28



MEXICO, D. F.

FEBRERO 2001



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.

***A mis papás, porque son lo que yo más quiero en este mundo.  
Porque son mis más profundas raíces, mis cimientos y mi eterno  
apoyo. Permítanme darles, ahora, algo de lo mío.***

***A Donald, porque desde tu llegada a mi vida, ésta cambió ...  
(Gracias, vida) ... y cambió más, con tu partida ... Te extraño.  
Ésta, Donald, va por vos.***

**“We shall not cease from exploration  
And the end of all our exploring  
Will be to arrive where we started  
And know the place for the first time”**

**T.S. Eliot (Little Giddings)**

**No cesaremos de explorar/ Y el fin de toda nuestra búsqueda/ Será llegar a  
donde partimos/ Y conocer el lugar por primera vez.**

## AGRADECIMIENTOS

*Ai DR. COCHO, porque siempre me ha brindado todo su apoyo y porque la libertad que me ha dado para crecer, además de su eterna buena disposición han sido fundamentales para mi formación.*

*A ROSA MARIA, vecina del 2, amiga del alma, hermana ... qué grata sorpresa me tenía reservada la vida cuando te conocí. Por que sin tu apoyo, quién sabe si hoy estaría presentando esta tesis, por tu solidaridad, tu autenticidad, ... porque me has visto llorar, reír y crecer, ... en fin, por tu valiosa y hermosa amistad, gracias.*

*A DOÑA ROSA MARIA, ESTRELLA, PACO Y GABRIELA, porque de alguna manera se han convertido en la familia que México me dio.*

*A ANA MARIA, porque me has acompañado en mis senderos más ocultos y porque gracias a tu ayuda siempre he salido de ellos con una sonrisa*

*A mi primo CÉSAR, el hermano que la vida no me dio, a su esposa, MIRIAM, a JOSHUA y a PABEL ... porque con ustedes siempre me siento en casa.*

*A IGOR, porque aunque cambie la frecuencia y el lugar, el lazo de nuestra amistad, el cariño que nos tenemos y que con tanta entrega, placer y hasta dolor, supimos tejer, sigue y seguirá intacto.*

*A mis amigos: HUGO, FREDDY, SERGIO, IRIS, LUZMA, MIKE Y RUBÉN, porque lo importante no es la frecuencia, sino la calidad de nuestros encuentros. Gracias por estar siempre allí, cuando los necesito.*

## Miembros del Jurado

Presidente	Dr. Gustavo Martínez Mekier Centro de Ciencias Físicas, Cuernavaca, UNAM
Primer Vocal	Dr. José Luis Mateos Trigos Instituto de Física , UNAM
Secretario	Dr. Luis Alberto Vicente Hiestrosa Facultad de Química, UNAM
Primer Suplente	Dr. Carlos Amador Bedolla Facultad de Química, UNAM
Segundo Suplente	Dr. Ricardo Mansilla Corona Centro de Estudios Interdisciplinarios en Ciencias y Humanidades, UNAM

Lugar donde se realizó el trabajo de investigación:

Instituto de Física  
Departamento de Sistemas Complejos  
UNAM



Q. Ada Lizette Cruz González  
Sustentante



Dr. Germinal Cocho Gili  
Director de tesis

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	
2.1 Introducción al Origen de la vida	2
2.2 Origen de la vida	2
2.2.1 El concepto	2
2.2.2 La Tierra Primitiva	3
2.3 Hipótesis Endógena del Origen de vida	3
2.3.1 Definición	3
2.3.2 Una ventana en el tiempo	4
2.3.3 La Química del Origen de la Vida	4
2.3.3.1 Quiralidad	5
2.3.3.2 Polimerización	6
2.3.3.3 Hidrólisis	8
2.3.3.4 Temperatura	9
2.3.3.5 La atmósfera	9
2.3.1.6 El mundo del ARN	10
2.4 El escenario extraterrestre	11
2.4.1 Polvo interestelar	13
2.4.1.1 Evolución de los granos de polvo	13
2.4.1.2 Estructura	15
2.4.1.3 Distribución en el espacio	16
2.4.1.4 Composición	16
2.4.2 Química Orgánica en Cometas	17
2.4.2.1 Introducción	17
2.4.2.2 Procesos Químicos	18
2.4.3 Material orgánico en el medio interestelar	19
2.4.3.1 Polímeros y Macromoléculas en Cometas	19
2.4.3.2 Aminoácidos en granos	24
2.4.4 Hipótesis Exógena del Origen de la Vida	26
2.4.4.1 Envío de Compuesto Orgánicos a la Tierra	29
2.4.4.2 Objeciones	30
2.5 Polimerización inducida por radiación	31
3. El modelo 1	
3.1 El escenario	37
3.2 Descripción del programa	45
3.3 Análisis de resultados	46
4. El modelo 2	
4.1 El escenario	50
4.2 Descripción del programa	51
4.3 Análisis de resultados	52
5. Conclusiones	73
6. Consideraciones	74
7. Implicaciones para la síntesis prebiótica	74
8. Implicaciones tecnológicas	80
9. Apéndice	
9.1 Cálculos	81
9.2 Programas	86
10. Bibliografía	100

## 1. INTRODUCCIÓN

La presencia de una variedad de compuestos orgánicos en el medio interestelar, cometas y meteoritos, además de evidencias de vida en la Tierra desde hace 3870 millones de años, sugieren un escenario en el que tanto procesos prebióticos como protobióticos ocurrieron en el espacio exterior.

Un problema básico en los modelos de la evolución prebiótica durante la cual se habrían sintetizado los polímeros orgánicos que eventualmente sirvieron de base a los organismos vivos (proteínas y ácidos nucleicos) es ver bajo qué condiciones la probabilidad de polimerización puede ser lo suficientemente grande para que los eventos de la química prebiótica fuesen una "necesidad" y no "cuestión de suerte". Si las reacciones hubiesen tenido lugar en un medio volumétrico, en tres dimensiones, los procesos de polimerización habrían sido muy raros, lo que hace necesario estudiar escenarios en un número menor de dimensiones. Existen estudios teóricos y experimentales de síntesis sobre arcillas, en un medio bidimensional, pero las síntesis serían mucho más probables si tuviesen lugar en un medio casi unidimensional, a lo largo de canales o filamentos. Los canales podrían ser parte del material inorgánico en cometas o en el medio interestelar. En este último caso, las temperaturas serían muy bajas.

En este trabajo de investigación se presentan dos modelos que proponen, por medio de aproximaciones, posibles mecanismos que ayudarían a comprender cómo podrían llevarse a cabo los procesos de polimerización en el medio interestelar.

En el primero de ellos se presenta el fenómeno de adsorción, transporte y polimerización de monómeros en canales, siendo la fuente de alimentación de monómeros el espacio exterior, mientras que en el segundo se considera compuestos resinosos que se encuentran en los mantos de polvo interestelar como fuente de alimentación continua de monómeros.

Los modelos proponen la existencia de monómeros que interactúen entre sí en canales, tubos o filamentos, lo cual, en efecto, es parte de la estructura del medio interestelar. Los procesos de polimerización en el medio interestelar pueden ser posibles al tener la radiación ultravioleta como efecto ionizante y la radiación electromagnética de longitud de onda grande como el agente que induce a la oscilación, colisión y por ende formación de los polímeros vía producción y recombinación de radicales libres.

En general los dos modelos utilizan varios tipos de monómeros, que se mueven con velocidades diferentes y que cuando chocan dan lugar a la formación de  $n$ -meros. La componente unidireccional del movimiento, provoca que los polímeros se desplacen hacia un extremo de los canales (o filamentos) dejando espacios libres para nuevas síntesis.

Para poder predecir la formación o no formación de éstos, se hicieron cálculos analíticos que determinan las probabilidades de formación de los  $n$ -meros para dominios pequeños y dos programas en lenguaje C++ que simulan los fenómenos y que también calculan la probabilidad de formación de los  $n$ -meros de dominios pequeños y grandes.

Mientras que el primer modelo propuesto no logra la formación de  $n$ -meros de dominios grandes, el segundo sí lo hace. También se analizan las implicaciones que tiene este segundo modelo para las síntesis prebiótica al unirlo a otros ya propuestos (20,21) y se menciona posibles implicaciones tecnológicas que se pudieran derivar del mismo.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 INTRODUCCIÓN AL ORIGEN DE LA VIDA.

El campo de estudio que se ocupa de los orígenes de la vida aún no llega a un consenso con respecto a una teoría que represente un paradigma en el Origen de la Vida actualmente. Las hipótesis planteadas hasta ahora sobre el origen de la vida se pueden clasificar en dos grandes grupos: la hipótesis endógena que propone un origen terrestre de la vida y la exógena, que trata sobre el origen extraterrestre de la misma. Éstos dos grupos incluyen otras hipótesis cuyo contenido (9) no será abordado en este trabajo.

La hipótesis que durante mucho tiempo fue el paradigma en el Origen de la Vida fue la de Oparin-Haldane (en la década de los treinta). De acuerdo con ésta, la evolución química prebiológica empezó con una fuente de energía libre para sintetizar moléculas orgánicas complejas (aminoácidos, bases, azúcares) a partir de moléculas simples en la atmósfera no oxidante (reductora) de la Tierra primitiva. Las moléculas orgánicas complejas son bloques constructores que al final se arreglan en células biológicas y microorganismos simples. Estos microorganismos crecen, se reproducen, y sufren mutaciones de acuerdo con la teoría de la evolución de Darwin-Wallace. Dado que los aminoácidos son bloques de construcción de proteínas, la hipótesis de Oparin-Haldane fue respaldada por el famoso experimento Miller-Urey (18,30,31). Por largo tiempo se pensó que el experimento de Miller-Urey simulaba las condiciones de la atmósfera y de los océanos en la Tierra temprana. La ausencia de grandes concentraciones de compuestos saturados ricos en hidrógeno en la atmósfera de la Tierra primitiva presenta una dificultad seria a la hipótesis de Oparin-Haldane, entre otras que se discutirán más adelante. Existen ahora muchas dudas sobre si las condiciones en la atmósfera de la Tierra primitiva eran favorables a la síntesis natural de los aminoácidos.

A la luz de muchas dificultades se ha propuesto en las últimas décadas (2, 8-10,16) que los cometas y asteroides depositaron o crearon materiales orgánicos complejos al chocar con la Tierra durante la era de los bombardeos. Esta hipótesis también presenta problemas (9), sin embargo, últimas propuestas en esta área logran salvar estas dificultades, sugiriendo granos de polvo interestelar como posible fuente de aminoácidos. (16)

## 2.2 ORIGEN DE LA VIDA

### 2.2.1 EL CONCEPTO

Sabemos que los ácidos nucleicos contienen la información para construir las proteínas, mientras que éstas ayudan a la conservación y replicación de los primeros. De acuerdo con algunos autores (32,33), la vida consiste en la conservación y replicación de los ácidos nucleicos, y toda la maquinaria celular está montada con este único fin. Según este punto de vista, cualquiera que sea la función particular de una proteína, de una enzima o de un ARN estructural, dicha función está enmarcada dentro de un proyecto más general, y es el de lograr la conservación y replicación de los ácidos nucleicos, en especial del ADN.

Si adoptamos este punto de vista, entonces el origen de la vida adquiere un sentido muy bien definido. Por origen de la vida entenderemos la forma en que surgieron los ácidos nucleicos y las proteínas a partir de compuestos inorgánicos simples, y cómo se estableció la relación metabólica entre estos dos tipos de moléculas que trajo como consecuencia la conservación y replicación de los ácidos nucleicos.

En esta definición de origen de la vida se distinguen dos tipos de procesos:

- a. el surgimiento de las macromoléculas orgánicas
- b. el establecimiento de relaciones fisicoquímicas – o metabólicas – entre tales macromoléculas.



A estos dos tipos de procesos se les denomina prebióticos y protobióticos, respectivamente, y gran parte de las investigaciones sobre el origen de la vida consisten en dilucidar cómo se llevaron a cabo dichos procesos. Cuando decimos que hay evidencia del origen extraterrestre de la vida, a lo que nos referimos exactamente es a que hay evidencia de que tanto los procesos prebióticos como los protobióticos tienen lugar en el espacio exterior, en particular en el polvo interestelar y en superficies de meteoritos y cometas. Esto por sí solo, no es un argumento para suponer que la vida no se pudo haber originado aquí en la Tierra. En todo caso, la existencia de procesos prebióticos y protobióticos en el espacio exterior indica que la vida es tan prolífica, que se puede dar en otros lugares además de la Tierra. (1)

## 2.2.2 LA TIERRA PRIMITIVA

Actualmente se sabe como resultado de técnicas radioactivas que los meteoritos carbonosos (4) en nuestro sistema solar tienen 4.6 billones de años; dado que el sol, planetas, asteroides y meteoritos todos se condensaron a partir de la nebulosa solar aproximadamente al mismo tiempo, también es la edad de la tierra y otros planetas.

Se sabe por registros que se tienen de cráteres que existen en la Luna y en otros cuerpos del sistema solar que la superficie primitiva de la Tierra fue bombardeada intensamente por restos de rocas durante los primeros 700 millones de años luego de la formación del planeta, ésta es la llamada era de los bombardeos. (16) También se cree que el planeta entero estuvo fundido por varios cientos de millones de años sin tener pruebas de su formación hace  $4.6 \times 10^9$  años (Wetherill 1990). Las rocas sedimentarias más antiguas en la formación de Isua, Groenlandia se calentaron a  $500^\circ\text{C}$ , así que las pruebas de esas condiciones en ese tiempo han sido destruidas hace mucho. Sin embargo, existen sedimentos de la época de formación de Warrawoona, Australia cuya edad es de  $3.5 \times 10^9$  años, que contienen convincentes cianobacterias como microfósiles.

Aunque la temperatura y la composición de la atmósfera de la Tierra primitiva permanecen desconocidas (6), se han propuesto muchas teorías de peso sobre las condiciones que imperaban en aquel entonces, pero no existen evidencias geológicas directas para cualquiera de estas hipótesis, ya que no existen rocas más antiguas que  $3.8 \times 10^9$  años. Las únicas evidencias reales que se tienen son las que se pueden obtener de los meteoritos; los cálculos basados en modelos de formación del planeta y de la atmósfera primitiva no constituyen pruebas válidas (16). Por esto y por otros problemas que se presentan a continuación, el problema del Origen de la Vida aún no ha sido resuelto.

## 2.3 HIPÓTESIS ENDÓGENA DEL ORIGEN DE LA VIDA.

### 2.3.1 Definición.

A.I. Oparin en Rusia y J.B.S. Haldane en Inglaterra, propusieron, cada uno de manera independiente en la década de 1930, un escenario en el que las primeras moléculas orgánicas útiles para la vida se crearon en la superficie de la Tierra a partir de compuestos de carbono y nitrógeno relativamente simples. (18) De acuerdo con el modelo de Oparin y Haldane, estos compuestos orgánicos adquirieron cada vez mayor complejidad, y eventualmente evolucionaron hasta dar origen a los primeros organismos unicelulares, ocurriendo todo en los mares primitivos de la Tierra. Años más tarde, las ideas de estos investigadores inspiraron a S.L. Miller y H. C. Urey de la Universidad de Chicago, quienes realizaron un experimento en el que simulaban las condiciones primitivas de la Tierra para producir moléculas orgánicas complicadas, este experimento demuestra que los aminoácidos son fácilmente creados por chispas eléctricas en una mezcla de gases reductores compuesta de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$ . (16) Este histórico experimento marcó un hito en el desarrollo de las teorías del origen de la vida, ya que posteriormente muchos otros investigadores realizaron experimentos similares,

aunque más sofisticados, para producir moléculas orgánicas más complicadas y en mayores cantidades que las que obtuvieron Miller y Urey, pero siempre con la idea de obtener dichas moléculas a partir de compuestos que se encontrarán bajo condiciones físicas y químicas muy parecidas a las que, según ellos, prevalecían en la Tierra primitiva. (1)

Esta hipótesis tiene algunos inconvenientes que no logra explicar satisfactoriamente. A continuación se presentan los problemas que surgen al suponer un origen terrestre de la vida.

### 2.3.2 Una ventana en el tiempo.

Hasta hace no mucho tiempo se creía que los primeros organismos vivos (organismos unicelulares como bacterias) aparecieron apenas hace 600 millones de años. Esta creencia estaba basada en la edad de los fósiles de bacteria más antiguos que se habían encontrado. Sin embargo, en 1992 los paleontólogos encontraron en Sudáfrica y en el oeste de Australia, fósiles de cianobacterias (algas verdes y azules) de aproximadamente 3600 millones de años de antigüedad (con más precisión, estos fósiles tienen una edad de  $3556 \pm 32$  millones de años) (6). Más aún, en Isua, Groenlandia, en los estromatolitos más antiguos del planeta, se encontraron estructuras isotópicas de carbono que sólo pudieron ser producidas por organismos vivos (bacterias), que datan de hace 3900 millones de años (34,35).

Por otro lado, es bien sabido que la edad de la Tierra es de  $4.6 \times 10^9$  años (6). Sin embargo, en sus inicios la tierra estaba muy caliente y era un lugar totalmente inhóspito para la vida. De hecho, hay evidencias de que la Tierra fue bombardeada por meteoritos y asteroides durante sus primeros 500-700 millones de años. Estos impactos contribuían a mantener la temperatura de la superficie de la Tierra lo suficientemente alta como para abortar cualquier intento de formación de moléculas orgánicas complejas, de tal suerte que las condiciones en la Tierra para que se pudieran llevar a cabo los procesos prebióticos no se dieron sino hasta hace 4000 millones de años.

Las consideraciones anteriores hacen evidente que el tiempo que transcurrió desde que la Tierra se enfrió lo suficiente como para albergar moléculas orgánicas complejas, hasta que aparecieron las primeras bacterias, fue tan sólo de 100 millones de años. Si los procesos prebióticos y protobióticos se llevaron a cabo en la Tierra, entonces en 100 millones de años (o tal vez menos), se pasó de una sopa de compuestos inertes como metano, amoníaco e hidrógeno a una sopa llena de bacterias auto replicantes, con membrana, ácidos nucleicos, ribosomas, proteínas etc.

Esta ventana de tiempo parece ser demasiado estrecha como para que se crearan estructuras con tan alto grado de complejidad a partir de compuesto simples. (1)

### 2.3.3 La química del origen de la vida.

En los próximos temas se distingue entre moléculas prebióticas y moléculas orgánicas en el sentido que todas las moléculas que contienen carbono (con excepción de algunas muy simples como CO, CO<sub>2</sub>, carbonatos, cianatos y cianuros) son llamadas orgánicas. Si las moléculas orgánicas también contienen hidrógeno y posiblemente oxígeno, nitrógeno, sulfuro o fósforo, entonces ellos tienen los elementos necesarios para ser moléculas prebióticas, pero esto no es condición suficiente para que ellos sean de naturaleza biológica. Muchas moléculas orgánicas producidas en el laboratorio o identificadas en meteoritos son mezclas racémicas de isómeros de moléculas biológicas. Ellas carecen de actividad biológica, lo cual está relacionado con la auto reproducción. (4)

Se tratarán de manera breve los problemas de naturaleza química que surgen cuando se intenta explicar el Origen de la Vida con la hipótesis Oparin-Haldane.

### 2.3.3.1 Quiralidad.

Antes de tratar más detalladamente este tema en relación con la hipótesis endógena, se considera necesario aclarar los siguientes términos.

Dos compuestos diferentes cualesquiera (con diferentes propiedades físicas y químicas) pero con la misma fórmula molecular, son **isómeros**. Los isómeros se dividen en:

- **Estructurales:** isómeros con diferente topología de enlace (i.e., qué átomos están unidos a qué átomos) y que sólo pueden convertirse entre sí al romper y formar enlaces.
- **Conformacionales:** aquellos con la misma topología de enlace que se pueden convertir entre sí mediante la rotación libre alrededor de los enlaces.
- **Estereoisómeros:** isómeros con la misma topología de enlace pero que difieren en los ordenamientos espaciales de los átomos y que pueden convertirse entre sí sólo al romper y formar enlaces.

Cuando dos compuestos estereoisómeros son imágenes especulares no superponibles, se llaman **enantiómeros**. (23)

Por otro lado, si un objeto puede superponerse con su imagen reflejada, el objeto es aquiral (simétrico) y se dice que posee simetría de reflexión o especular. Los objetos **quirales** (asimétricos) no poseen simetría de reflexión, por ejemplo, las moléculas que poseen un átomo de carbono enlazado a cuatro diferentes átomos o grupos de átomos, son quirales.

Finalmente trataremos la rotación óptica de los enantiómeros, que tienen las mismas propiedades físicas y químicas (cuando no reaccionan con un reactivo quiral), y como todo compuesto quiral, son capaces de hacer girar el plano de la luz polarizada. Si se hace pasar luz polarizada en un plano, es decir, luz orientada en una sola dirección, a través de un medio que contenga un tipo de estereoisómero, el plano de polarización gira y se dice que el isómero es **ópticamente activo**. Los compuestos que producen una rotación de la luz polarizada hacia la derecha, reciben el nombre de **dextrógiros** y se denotan así (+) ó D-, los que la hacen girar a la izquierda, son **levógiros** y se denotan por (-) ó L-. Una mezcla de cantidades iguales de dos enantiómeros no exhibe actividad óptica, porque las rotaciones de las moléculas dextróginas cancelan las rotaciones de las levóginas. Una mezcla de este tipo se llama **mezcla racémica** y se denota así ( $\pm$ )-. (22)

Los aminoácidos son moléculas quirales (para cada aminoácido existe su imagen especular). Dos aminoácidos que son imágenes especulares uno del otro se denominan enantiómeros, y tienen las mismas propiedades químicas. Con excepción de la glicina (que no es quiral), todos los demás aminoácidos que utiliza la célula se pueden presentar en las dos variedades, L y D. Sin embargo, el hecho es que, con muy pocas excepciones, todos los organismos vivos que se conocen utilizan sólo aminoácidos L. Esto último resulta bastante extraño, sobre todo si se toma en cuenta que cuando los aminoácidos son sintetizados artificialmente en los laboratorios se producen en muestras racémicas.

Es importante mencionar que en el experimento de Miller-Urey, y en todos los experimentos posteriores de este tipo que tratan de generar aminoácidos a partir de compuestos químicos simples, simulando las condiciones primitivas de la Tierra, han aparecido siempre muestras racémicas de aminoácidos cuando tales experimentos se realizan a temperatura ambiente. Pero, de acuerdo con las observaciones de yacimientos minerales de miles de millones de años de antigüedad, se sabe que la superficie de la Tierra, en sus orígenes, estaba muy caliente (los minerales se encuentran fundidos). Por lo tanto, en la Tierra primitiva no se tuvieron las condiciones para romper la simetría en la producción racémica de aminoácidos, lo que contrasta con el hecho observado actualmente de que la gran mayoría de los aminoácidos que naturalmente existen en nuestro planeta, son de tipo L. (1)

No obstante, Mayo Greenberg ha demostrado recientemente (2) que, si durante la síntesis artificial de aminoácidos se irradia el sistema con luz ultravioleta polarizada

circularmente en algún sentido, ya sea izquierdo (L) o derecho (D), y si la temperatura del sistema es lo suficientemente baja (cerca al cero absoluto), entonces la muestra final de moléculas orgánicas contiene más aminoácidos de un tipo que de otro, dependiendo del sentido de polarización de la luz ultravioleta.

De los experimentos de Greenberg (y de otros parecidos) se puede concluir que para romper la simetría en la producción racémica de aminoácidos, se requieren básicamente dos cosas:

- i) un agente externo asimétrico que actúe sobre el sistema mientras se sintetizan los aminoácidos (como la luz ultravioleta polarizada), y
- ii) que la temperatura del sistema sea muy baja ( $\sim 10^{\circ}\text{K}$ ), para que las fluctuaciones térmicas no "opaquen" la influencia del agente externo.

### 2.3.3.2 Polimerización.

Claramente, la vida no pudo originarse si antes no hubieran existido moléculas largas de ácidos nucleicos y de proteínas. Así, el proceso de polimerización de nucleótidos y de aminoácidos es una condición indispensable para el surgimiento de la vida en la Tierra. No obstante, algunos autores consideran que en la Tierra primitiva no se tenían las condiciones para que dicha polimerización se llevara a cabo.

En primer lugar debido a la gran capacidad de reacción del oxígeno, la polimerización de moléculas orgánicas se debe realizar en un medio químico reductor (según (19) *oxidación* es el fenómeno que resulta de la pérdida de uno o más electrones por un átomo o un ión, mientras que la *reducción* es el fenómeno en el cual un átomo o un ion aumenta el número de sus electrones), es decir, en un medio prácticamente sin oxígeno y con mucho hidrógeno. En un ambiente oxidante, la polimerización de monómeros orgánicos no puede efectuarse, ya que el oxígeno se liga prematuramente a los sitios activos de polimerización de los monómeros, bloqueándolos e impidiendo que puedan enlazarse. De hecho, una de las hipótesis de trabajo de la teoría de Oparin-Haldane y de los experimentos de tipo Miller-Urey, es que la atmósfera primitiva de la Tierra era reductora. Sin esta condición, la polimerización de moléculas orgánicas no se puede dar.

Sin embargo, algunos modelos recientes de la formación de la Tierra han sugerido que, en lugar de ser reductora, la atmósfera primitiva era más bien medianamente oxidante, con abundancia de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Lo anterior parece estar parcialmente confirmado por observaciones recientes realizadas en yacimientos volcánicos al norte de África que datan de hace más de 4000 millones de años, en donde se ha encontrado abundante oxígeno prehistórico (es decir, con composición isotópica muy diferente a la observada actualmente) atrapado en los minerales que conforman dichos yacimientos (36). Así, aparentemente la atmósfera primitiva no albergaba las condiciones reductoras para que se diera la polimerización de moléculas orgánicas, y por lo tanto, para que surgiera la vida.

Por otro lado, para que se formen polímeros, las moléculas que los conforman (monómeros) deben ser bifuncionales, es decir, deben tener dos sitios activos de enlace. Sólo de esta manera se pueden encadenar los monómeros uno seguido de otro, como se muestra en la Fig.1(a). Los aminoácidos y los nucleótidos son monómeros bifuncionales. Pero además de moléculas bifuncionales, también existen moléculas monofuncionales. Las cuales sólo tienen un sitio activo de enlace (Fig.1(b)). Las moléculas monofuncionales no se pueden polimerizar. Más aún, estas moléculas, si se encuentran presentes en el medio, detienen la polimerización de monómeros bifuncionales, ya que si en un extremo del polímero en formación se liga una molécula monofuncional, como se muestra en la Fig 1(d), dicho extremo queda bloqueado. (1)

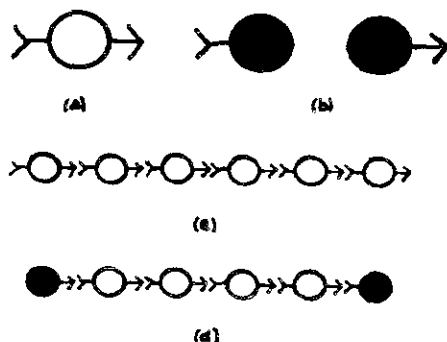


Fig.1. Representación esquemática del tipo de moléculas que aparecen en los experimentos de tipo Miller-Urey. a) Moléculas bifuncionales, con dos sitios activos de polimerización. b) Moléculas monofuncionales, con un solo sitio activo para la polimerización. c) Las moléculas bifuncionales se unen por atrás y por delante, formando un polímero. d) Las moléculas monofuncionales detienen la polimerización.

En los experimentos de tipo Miller-Urey, además de obtenerse moléculas bifuncionales, como aminoácidos y nucleótidos, en la mezcla de compuestos orgánicos resultante también se encuentran moléculas monofuncionales, en mayor abundancia que las bifuncionales.

Por ejemplo, en un experimento típico de Miller-Urey, se obtienen 1.6 Mol% de aminoácidos (principalmente glicina y alanina), y 0.03 Mol% de nucleótidos (sobre todo adenina). Sin embargo, en este mismo experimento se obtiene 3.6 Mol% de moléculas monofuncionales, como ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico. Además se producen aminas monofuncionales, como metilamina y etilamina, en proporciones de 5.5 Mol%. En la tabla 1 se muestra un resultado característico de los experimentos de tipo Miller-Urey (30).

Tabla 1. Moléculas bifuncionales Moléculas monofuncionales

	Cantidad relativa (Mol %)		Cantidad relativa (Mol %)
Glicina	1.00	Acido fórmico	3.06
Alanina	0.54	Acido acético	0.3
Acido glicólico	0.9	Acido propiónico	0.3
Acido láctico	0.73	Metilamina	5.0
Acido succínico	0.5	Etilamina	0.5
Nucleótidos	0.03		
<b>TOTAL</b>	<b>3.97</b>	<b>TOTAL</b>	<b>9.10</b>

### Cálculos de longitud máxima de un polímero

Aldana (1) realizó algunos cálculos para evaluar la posible longitud de los polímeros que se formarían en las supuestas condiciones de la Tierra primitiva. Estos cálculos sencillos muestran que, si en una mezcla se tienen moléculas monofuncionales y bifuncionales en proporciones  $p$  y  $q$ , respectivamente, con  $p + q = 1$ , y si estas moléculas se están enlazando aleatoriamente, entonces la probabilidad  $P(L)$  de que se forme un polímero de longitud  $L$  antes de que sus dos extremos queden bloqueados, está dada por

$$P(L) = (L - 1)p^2q^{L-2} \quad (2.1)$$

lo cual nos lleva a que la longitud promedio  $\bar{L}$  de los polímeros formados en dicha mezcla es

$$\bar{L} = \frac{2}{1-q} \quad (2.2)$$

Para la tabla mostrada anteriormente, se tiene  $p = 0.69$ ,  $q = 0.31$ , de donde resulta que la longitud promedio de los polímeros formados es  $\cong 3$ . Más aún, de la ecuación (2.1) se obtiene que la probabilidad de obtener un polímero cuya longitud sea mayor o igual que  $N$  está dada por

$$P\{L \geq N\} = \left(1 + \frac{N}{q} - N\right)q^N \quad (2.3)$$

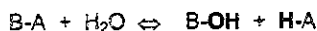
Si  $q = 0.31$  y  $N = 100$ , entonces  $P\{L \geq 100\} \cong 3 \cdot 10^{-49}$ . Es decir, bajo las condiciones del experimento que arrojó resultados de la tabla anterior, muy difícilmente se obtendrían polímeros largos. Si este tipo de experimentos refleja en algo la síntesis de aminoácidos y nucleótidos que tuvo lugar en la Tierra primitiva, entonces podemos concluir que la polimerización de tales moléculas no pudo haber conducido a la formación de cadenas largas de ADN ni de proteínas, sin las cuales la vida no se puede originar. Existe además problema con la polimerización que está relacionado con el agua; este tema se tratará en la siguiente sección.

#### 2.3.3.3 Hidrólisis.

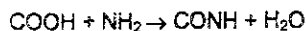
Cuando una base es neutralizada por un ácido hasta el punto de equivalencia, los productos de la reacción son una sal y agua, de acuerdo con la reacción de neutralización:



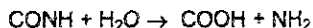
en la que  $B$  y  $A$  significan un catión y un anión, respectivamente. Pero en ciertos casos esta reacción es reversible, es decir, que a expensas del agua, la sal formada regenera hasta cierto grado el ácido y la base, de acuerdo con la reacción: (17)



Los aminoácidos no se pueden polimerizar en presencia de agua. La reacción de síntesis es la siguiente:



En equilibrio la reacción inversa (hidrólisis) también tiene lugar:



Es decir, en un medio acuoso no controlado, el agua destruye el enlace peptídico. Así, en un sistema en equilibrio, este enlace de deshidratación que liga dos aminoácidos se da tantas veces como la reacción inversa de hidrólisis que los desliga, de tal manera que en presencia de agua se crean y se destruyen paralelamente enlaces peptídicos, impidiendo la formación de cadenas protéicas largas. En las células esto no ocurre porque cuentan con mecanismos muy eficientes para controlar la concentración de agua en cada lugar donde se lleva a cabo una reacción de polimerización.

La hidrólisis también ocurre con los nucleótidos. Los experimentos de L. Orgel han confirmado que en concentraciones de agua superiores al 99 Mol %, no se forman los nucleótidos, porque la ruptura de los enlaces por hidrólisis ocurre de diez a cien veces más rápido que las reacciones de polimerización (44). Además, el ARN es muy susceptible a disolverse en agua, debido al grupo hidroxilo (OH) ligado al carbono 2' del azúcar.

Si pensamos que la Tierra primitiva estaba rebosante de agua, con sus mares y lagos en constante formación y evolución, entonces queda claro que el mundo del ARN nunca hubiera podido existir, al menos no en la Tierra. Más bien, lo que parece que nunca existió fueron los mares llenos hasta el tope de compuestos orgánicos prebióticos, ese "caldo orgánico" de Oparin en el que se llevaron a cabo los procesos protobióticos y prebióticos que eventualmente dieron origen a los seres vivos. (1)

#### 2.3.3.4 Temperatura.

Como se mencionó anteriormente no existen evidencias sobre la temperatura real de la tierra primitiva, sin embargo se ha propuesto un origen a altas temperaturas. Esta propuesta tiene su fundamento en su mayor parte en que se ha dicho que los organismos hipertermófilos (que viven en ambientes con temperaturas muy altas) son el último ancestro común de los organismos modernos. Aún si fueran los organismos más antiguos extintos, lo cual está en discusión, su existencia no puede decir nada de las temperaturas del origen de la vida, el mundo del RNA, ni de los organismos que preceden a los hipertermófilos. No existe evidencia geológica para el ambiente físico del origen de la vida porque no existen rocas que no hayan sufrido metamorfosis de ese período.

La química prebiótica apunta a un origen a bajas temperaturas porque la mayoría de los compuestos bioquímicos se descomponen mas bien rápidamente a temperaturas de 100°C (e.g., las vidas medias de la ribosa son de 73 min., 21 días para la citosina y 204 días para la adenina). (6)

#### 2.3.3.5 La atmósfera

La composición de la atmósfera ofrece problemas similares: no existe evidencia geológica de si la atmósfera de la tierra fue reductora u oxidante, a pesar de que en general se acepta que el O<sub>2</sub> estaba ausente.

La existencia de una atmósfera primitiva reductora es la suposición central e la hipótesis de Oparin-Haldane. En general los químicos atmosféricos se inclinan por CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>, mientras que los químicos prebióticos en su mayoría favorecen más las condiciones reductoras (CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> ó CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>). Sin duda alguna, para la síntesis de aminoácidos, purinas, pirimidinas y azúcares se necesitan condiciones reductoras y cuando esta condición se cumple, las síntesis son muy eficientes. Como se ve, las opciones sobre la composición de la atmósfera varían, sin embargo, la conjetura más aceptada sugiere la presencia de N<sub>2</sub>, CO, vapor de agua, un poco de H<sub>2</sub>, nada de CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub>. Esta atmósfera es neutra, con un ligero poder reductor. Miller señaló (18) que para el origen de la vida es imprescindible el CH<sub>4</sub> si se acepta que se necesitaron aminoácidos más complejos que la glicina para el origen de la vida.

La verdad sigue siendo que no existen evidencias suficientes para afirmar cuál era la atmósfera de la Tierra en aquella época.

La siguiente observación sobre la abundancia de oxígeno en la Tierra, favorece un origen extraterrestre de la vida: el oxígeno parece ser muy abundante en la litósfera, aproximadamente el 90% de él está relacionado con los elementos que forman las rocas para formar óxidos, la mayoría  $\text{SiO}_2$  y  $\text{MgO}$ . Estos óxidos están organizados en moléculas más complejas o minerales como enstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ) y fosterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), que predominan en la litósfera. Esto deja poco oxígeno para las moléculas orgánicas. La falta de elementos para formas moleculares orgánicas es aún mayor si uno considera que la proporción de carbono a la suma de los elementos que forman las rocas Mg, Al, Si, Ca y Fe. Para la litósfera esta proporción es de  $10^{-3}$  mientras que para cometas es aproximadamente 3. Sólo los cuerpos que están en el sistema solar en la parte más externa (incluyendo cometas) son particularmente ricos en agua y moléculas orgánicas. Además existe amplia evidencia de meteoritos, asteroides y bombardeos de cometas y lunas durante la historia temprana del sistema solar, pero, de ese grupo, sólo los cometas provienen del sistema solar exterior. Esto llevó a Oró (1961) a sugerir que en los tiempos primeros, los cometas pueden haber colisionado con la Tierra para traer el material orgánico y el agua necesaria para los orígenes de la vida. (4)

### 2.3.3.6 El mundo del ARN.

Este problema no tiene que ver propiamente con el origen terrestre de la vida, sino con la pregunta: ¿quién fue primero, los ácidos nucleicos o las proteínas?. El problema queda mejor explicado en palabras de Leslie E. Orgel (37):

*“Cualquiera que trate de resolver este problema (el de la interrelación entre ácidos nucleicos y proteínas) inmediatamente llega a una paradoja. Actualmente los ácidos nucleicos son sintetizados sólo con la ayuda de las proteínas, y las proteínas son sintetizadas sólo si su información está contenida en los ácidos nucleicos. Es extremadamente improbable que las proteínas y los ácidos nucleicos, ambos estructuralmente muy complejos, surgieran espontáneamente en el mismo lugar y al mismo tiempo. Sin embargo, también parece imposible tener los unos sin los otros. Llegamos así al problema del huevo y la gallina: ¿quién fue primero, los ácidos nucleicos o las proteínas? A primera vista podríamos concluir que la vida nunca pudo haberse originado por medio químicos”.*

Los primeros indicios para la solución de este problema surgieron en 1981, cuando Thomas R. Cech descubrió un tipo de ARN con capacidades enzimáticas, a los que llamó ribosimas (38,39). Después de esto, se descubrieron muchos otros tipos de ARN con capacidad enzimática, como por ejemplo el sARN encargado de la edición del mensaje genético.

El primer impulso fue argüir que unos ARN primitivos con capacidad enzimática no necesitarían proteínas catalíticas auxiliares. Esta sugerencia teórica se ha fortalecido por los trabajos posteriores del propio Cech y de otros autores, quienes han conseguido ARN's sintetizados artificialmente con capacidad de formar réplicas de otros ARN's precursores. Además, el uso de nuevas técnicas de "evolución dirigida in vitro" ha permitido obtener ARN's enzimáticos mutantes que catalizan su propia autorreplicación, en la total ausencia de proteínas. Estos ARN's catalíticos tienen más de 150 nucleótidos, pero hay viroides de plantas con ribozimas de sólo 19 nucleótidos para tener actividad enzimática. H.F. Noller y su equipo han mostrado que la síntesis de proteínas que se lleva a cabo en los ribosomas está totalmente catalizada por el ARN ribosomal, y no por las proteínas (40). Lo que hizo Noller fue



quitar el 95% de las proteínas del ribosoma, a pesar de lo cual, seguía funcionando, es decir, seguía sintetizando cadenas polipeptídicas a partir de la información del ARN mensajero.

La gran versatilidad química del ARN ha llevado a postular la existencia de un mundo prebiótico basado esencialmente en las propiedades de esta molécula, es decir, un mundo del ARN, como lo llegara a bautizar Walter Gilbert (42,43). La evolución de este mundo del ARN hacia otro que, como el actual, incluyera a las proteínas, no parece presentar dificultades insalvables, sobre todo si tomamos en cuenta los trabajos del mismo Noller y de J.A. Priccirilli, que muestran que una enzima primitiva de ARN pudo ser la encargada de unir el ARN de transferencia con su correspondiente aminoácido (41).

Aunque no todo está resuelto y aún hay temas de controversia respecto al mundo del ARN, esta hipótesis se vislumbra como muy prometedora. En particular, el problema del huevo y la gallina queda resuelto: primero fue el mundo del ARN, y después se incorporaron a éste las proteínas. Sin embargo, vale la pena preguntarse si es factible la presencia de un mundo de ARN en la Tierra primitiva. (1)

Las consideraciones precedentes hacen ver al origen de la vida en la Tierra más como una casualidad que como una consecuencia de la interacción y organización de la materia orgánica, ya que para que los procesos prebióticos y protobióticos se llevaran a cabo en la Tierra primitiva, se requería de condiciones físicas y químicas muy improbables: una (auto)organización muy rápida de la materia orgánica, un ambiente químico reductor, temperaturas extremadamente bajas, ausencia de agua, concentraciones comparativamente bajas de moléculas monofuncionales, etc. (1) Como veremos en la siguiente sección, una hipótesis más plausible es suponer que los primeros procesos prebióticos y protobióticos se llevaron a cabo en el espacio exterior.

## 2.4 EL ESCENARIO EXTRATERRESTRE.

En 1864 cayó un meteorito de gran tamaño en el pueblo de Origueuil, cerca de Montauban, Francia del cual se hicieron análisis exhaustivos de sus constituyentes químicos. En 1963, I. R. Kaplan encontró, mezclados con el polvo negro que había raspado de la superficie de este meteorito, una multitud de aminoácidos (glicina, alanina, valina, prolina, ácido aspártico, ácido glutámico), además se encontraron dos de las cuatro bases nitrogenadas (alanina y guanina) que conforman al ADN y al ARN. En 1965 por K. A. Kenvolden y sus colegas demostraron que la muestra de aminoácidos extraídos del meteorito era más o menos racémica (había un ligero exceso de aminoácidos L), mientras que en la Tierra no existen de forma natural aminoácidos del tipo D.

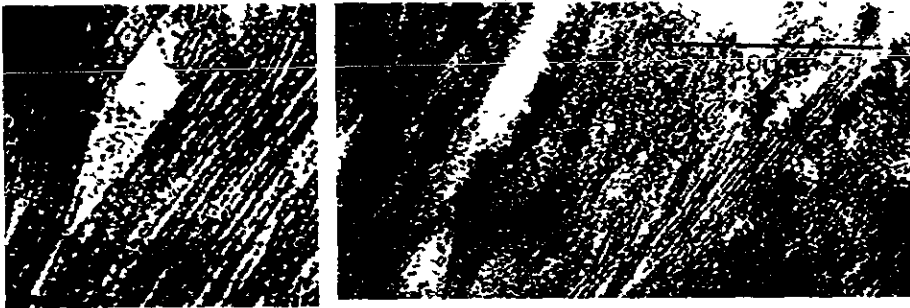
Con esto quedó claro que las moléculas orgánicas extraídas del meteorito habían sido sintetizadas fuera de la Tierra. Además, después de esto algunos astrónomos y astroquímicos se dedicaron particularmente a buscar materia orgánica en el espacio exterior, y encontraron que en los cometas y en las nubes de gas interestelar también hay grandes concentraciones de moléculas orgánicas, en particular aminoácidos y bases nitrogenadas (45,46). Fue evidente entonces que en el espacio exterior también se dan las condiciones de síntesis de moléculas orgánicas que en la Tierra encontramos íntimamente ligadas a la vida. La existencia de material orgánico sintetizado en el espacio exterior mostraba que la hipótesis endógena no era la única posible.

En la década de 1980 se realizaron dos descubrimientos de fundamental importancia para el escenario extraterrestre del origen de la vida:

1. Francois Robert y su grupo (45), mostraron que los aminoácidos terrestres que utilizan los seres vivos, muy probablemente provenían del espacio exterior. La razón de ello radica en que la composición isotópica de Deuterio en los aminoácidos terrestres y extraterrestres, es casi idéntica. Cabe señalar que la concentración de Deuterio en las moléculas orgánicas es mucho mayor (aproximadamente tres órdenes de magnitud) que la

concentración de Deuterio en los materiales inertes de la Tierra. Si los aminoácidos terrestres habían sido sintetizados aquí, lo lógico era que tuvieran la misma concentración de Deuterio que todos los demás minerales. Sin embargo, su concentración corresponde casi exactamente a la encontrada en los aminoácidos meteoríticos examinados por Kaplan y Robert.

2. El otro descubrimiento fue que la materia orgánica en los meteoritos no está distribuida aleatoriamente en ellos. Como muestra la **Fig. 2**, las arcillas de las que está hecho el meteorito forman estructuras laminares entremezcladas, creando canales casi unidimensionales.



**Fig. 2** Microfotografía de la superficie de un pedazo de meteorito. Las arcillas minerales de las que se compone forman estructuras laminares entremezcladas que dan origen a canales unidimensionales, en los que se concentra la materia orgánica, favoreciendo la formación de polímeros orgánicos largos. (1)

El mismo Francois Robert y su grupo demostraron que la materia orgánica de los meteoritos se alberga, precisamente, en estos canales, en forma de polímero orgánico. Además, en los canales se encuentran incrustadas partículas de ferromagnetita con las cuales el polímero orgánico puede interactuar. Estos trabajos quedaron reforzados con los de Pierre Laszlo y Graham Cairns-Smith (47,48), quienes mostraron que ciertas superficies minerales, como arcillas o piritas, son poderosos catalizadores para la polimerización de monómeros orgánicos, como los aminoácidos y los nucleótidos. En particular, las arcillas presentes en los meteoritos son catalizadores altamente eficaces en la polimerización de estas moléculas. Por lo tanto, la probabilidad de formación de polímeros orgánicos, como proteínas o ácidos nucleicos, es muy alta en los meteoritos, ya que, por un lado, la materia orgánica no se encuentra difuminada al azar, sino que está concentrada en canales (cuasi)unidimensionales en donde el "choque" de monómeros se da con mucho más frecuencia que si estuvieran esparcidos en un mar tridimensional, y por otro, las arcillas del meteorito catalizan las reacciones de policondensación. (1)

Asimismo, Mayo Greenberg, Max P. Bernstein, F. Krueger y otros autores (3,4,15,16,17) han sugerido que la materia orgánica observada en el polvo interestelar, puede estar contenida dentro de filamentos tubulares de hielo y silicatos, en los que también se favorece la formación y polimerización de moléculas orgánicas prácticamente siguiendo el mismo modelo que en meteoritos, pero con la ventaja de asegurar la entrega del material orgánico en la Tierra.

Todos estos descubrimientos muestran que los procesos protobióticos también ocurren en el espacio exterior, y que probablemente, a través de los asteroides y meteoritos que

continuamente bombardearon la superficie de la Tierra durante los primeros millones de años, se adquirió la materia orgánica de la que están hechos ahora los organismos vivos.

En las secciones 2.4.1 – 2.4.4 se presenta el escenario del modelo que respalda esta última propuesta y las evidencias que lo apoyan.

### 2.4.1 POLVO INTERESTELAR

En el espacio exterior existen sólidos cuyo tamaño varía desde grandes masas hasta minúsculas partículas. Así, los planetas tienen un diámetro que puede estar entre  $3 \times 10^6$  y  $1.4 \times 10^8 \mu\text{m}$  seguidos por satélites, asteroides, cometas ( $10^3 - 10^4$ ), material de los anillos de planetas, meteoros, meteoritos ( $10^5 - 10^6$ ), polvo interplanetario ( $10^{-7} - 10^{-3}$ ) y granos interestelares ( $10^{-7} - 10^{-6}$ ). (8)

Además de su tamaño se conoce ahora la composición de estos sólidos. El espacio que existe entre las estrellas no contiene sólo una atmósfera enrarecida de gas, sino que asociadas con las nubes de gas están los granos, que son partículas de dimensiones muy pequeñas. Actualmente se cree que nuestro sistema solar y todo lo que vemos en él se formó a partir del polvo interestelar hace 4.6 billones de años.

Existe mucha información que apoya la teoría de que los cometas son conglomerados de polvo interestelar, incluidos en este cuerpo de información hay estudios de que muchos cometas chocaron con la Tierra durante su formación, esto conduce a la idea de que las moléculas orgánicas complejas en el polvo interestelar ofrecieron las bases para el inicio de la vida en la Tierra. Esta teoría tuvo su mayor confirmación con observaciones recientes (1986) del cometa Halley.

Los granos de polvo interestelar cuya composición no es metálica sino su mayor parte está basada en carbono, tienen capas de moléculas orgánicas prebióticas. Actualmente los cometas son contemplados como conglomerados de polvo interestelar que preservan el exceso inicial enantiomérico. Una gran fracción de las nubes de granos de polvo interestelar cruza tan cerca de las estrellas de neutrones que la radiación circularmente polarizada de luz ultravioleta produce un 10% o más de exceso. (2)

Apenas estamos empezando a apreciar el papel crítico que estas partículas de tamaño minúsculo microscópico juegan en los orígenes y evolución de las estrellas, sistemas solares e incluso en la vida misma. Su evolución y procedencia son estudiados por disciplinas como fisicoquímica, química orgánica, física del estado sólido y evolución cosmológica de estrellas y galaxias. (8)

#### 2.4.1.1 EVOLUCIÓN DE LOS GRANOS INTERESTELARES

##### FORMACIÓN DE GRANOS DE POLVO

La evolución química del polvo se lleva a cabo alternativamente en nubes densas y en nubes de densidad baja. Usualmente cuando las nubes se contraen y se convierten en densas, empiezan a formarse las estrellas. Cuando esto sucede, el material residual de los alrededores se dispersa y expande al medio de los alrededores de baja densidad. El tiempo promedio que le lleva a un grano de polvo en la fase de nube molecular densa es aproximadamente 50 millones de años y permanece casi el mismo tiempo en la fase de nube de densidad baja (difusa), de manera que cada ciclo completo se lleva aproximadamente 100 millones de años. Vemos que escalas de tiempo tan grandes como ésta hacen la evolución química del polvo inevitable aunque se desarrolle a velocidades millones de veces más lentas que en el laboratorio. Pero la vida media de un grano interestelar no es infinito. Luego de aproximadamente 5 mil millones de años - tal vez 25 ciclos - se consume en el nacimiento de una estrella.

A pesar de la destrucción total de una porción de polvo, algo de éste queda para formar los planetas y cometas que circulan alrededor de la joven estrella. Esto sucedió cuando nuestro sol nació hace 4.5 billones de años con sus complementos de planetas, asteroides y cometas.

Observando lo anterior se puede decir que los cometas son las reliquias más primitiva del nacimiento del sistema solar. Además se cree actualmente que éstos son conglomerados de polvo interestelar original del momento justo cuando nacieron la tierra y el sol. (8) Por ello se puede pensar en el polvo como un conglomerado que está en estado de animación suspendida.

Mientras la mayoría de la evolución química y física se lleva a cabo en el espacio interestelar no hay un punto de inicio para el crecimiento de los granos de polvo porque no hay mecanismo plausible para crear las partículas sólidas directamente del gas aún en las nubes moleculares más densas, porque las escalas en el tiempo de colisión son tan grandes que es imposible que ocurra la nucleación.

Para hacer el polvo se necesita elementos que formen moléculas que puedan ser sólidos en el espacio. En los inicios (luego del Big Bang) solo había hidrógeno, así que no podía existir el polvo. Los elementos condensables más comunes son el oxígeno, carbono, nitrógeno, silicón, magnesio, hierro y sulfuro, han sido formados en estrellas, y en supernovas-explosiones de estrellas.

A continuación se muestra la secuencia de pasos y la evolución cíclica de los granos más grandes de polvo.

Inicio

- a) Pequeñas partículas de silicatos se condensan en las atmósferas de estrellas frías y son lanzadas al espacio

Nubes Moleculares.

- b) Partículas de silicatos se enfrían a  $T = 10 - 15$  K y actúan como núcleos de condensación para el incremento de átomos y moléculas de gas como un manto de escarcha.
- c) Interacciones químicas complejas entre gas y sólidos conducen a un manto en el que predomina el  $H_2O$  y  $CO$ .
- d) Radiación ultravioleta del manto rompe moléculas simples llevando a moléculas complejas (existen resultados análogos de laboratorio con observaciones infrarrojas). Procesos fotolíticos.

Nubes difusas

- e) Formación de estrellas retira las nubes. Los mantos de hielo volátiles se evaporan o son destruidos dejando sólo un manto de moléculas orgánicas complejas. Pedazos de material orgánico resinoso quedan en suspensión.

El ciclo se inicia en este punto de nuevo con b, c, d, e y se repite tantas veces hasta que los granos se consumen por la formación de estrellas o forman parte de un cometa. (2)

Durante la evolución de los granos de polvo no solo ocurre crecimiento sino destrucción por evaporación en regiones de formación de la estrella que están calientes. Esto resulta en la producción de pequeñas partículas carbonosas y moléculas grandes de tamaños que bajan a los 10 amstrongs, que están mezcladas en el espacio con partículas de 0.1 micras y que son granos de silicatos en el centro y un manto que lo rodea de compuestos resinosos orgánicos, que constituyen la mayor fracción de masa del polvo interestelar. Estos granos son tan abundantes que constituyen aproximadamente el 1% del total de materia entre las estrellas.

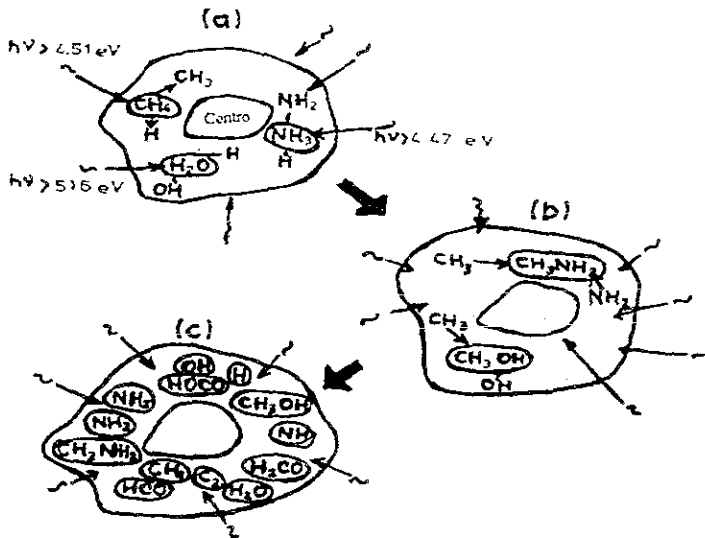


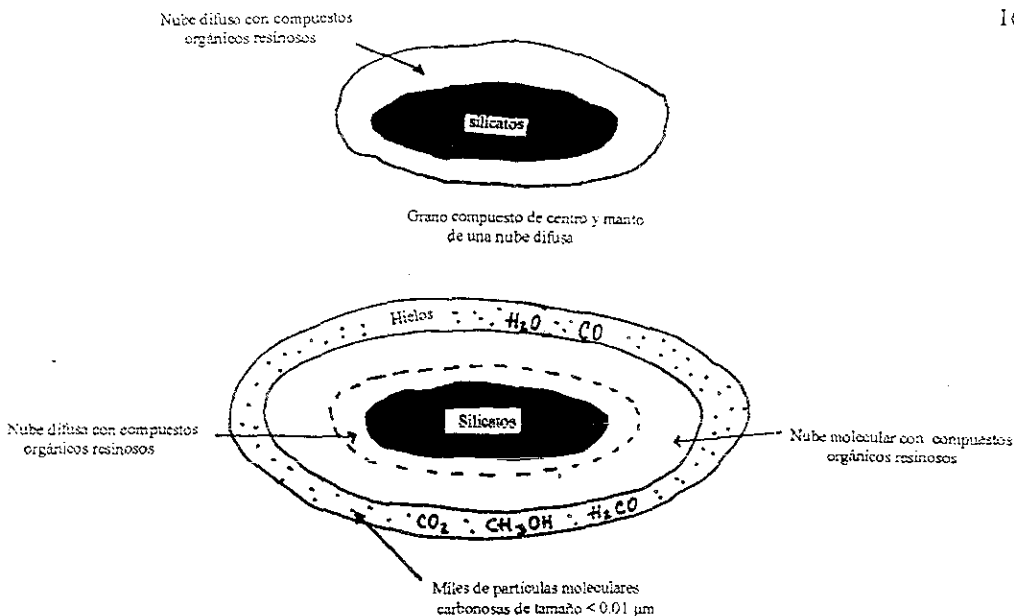
Fig.3 Estructura esquemática de la secuencia de evolución para el manto del grano a 10K sujeto a fotólisis ultravioleta. Los procesos ilustrados son fotodisociación, combinación radical-radical, producción de moléculas nuevas y radicales. (12)

### 2.4.1.2 ESTRUCTURA

Anteriormente se mencionó que el espacio interestelar está lleno de una mezcla de átomos de gas y moléculas en las que están suspendidas pequeñas partículas sólidas, éstos son los llamados granos de polvo interestelar o solamente polvo interestelar. La distribución de material interestelar es extremadamente poco homogéneo y las concentraciones de este material se llaman nubes interestelares. Estas nubes aparecen en una gran variedad de tamaños y densidades y cuando son significativamente densas, pueden colapsarse dando forma a estrellas nuevas. (2)

La composición y estructura del polvo interestelar se ha deducido a partir de bloqueo y polarización de la luz estelar: dependiendo de la cantidad y longitud de onda, de espectros infrarrojos (para las moléculas en estado sólido), teoría de dispersión de partícula: modelos de granos y experimentos de laboratorio en procesos de irradiación con luz ultravioleta y procesos térmicos con materiales simples y complejos análogos (hielos) a los interestelares: modelos de gas y polvo. (2)

Otros autores también han estudiado su composición química y la distribución de su tamaño por interpretación teórica combinada por observaciones remotas y experimentos de laboratorio. (10)



**FIGURA 4.** Dibujo de granos de una nube difusa promedio en la que los hielos volátiles han incrementado su tamaño y todas las partículas pequeñas y moléculas grandes se han acumulado formando hielos. (2)

### 2.4.1.3 DISTRIBUCIÓN EN EL ESPACIO

Existen al menos tres poblaciones de grano de polvo:

- Los granos de polvo grandes, que son del orden de  $0.1 \mu m$  de tamaño (diámetro medio), no son esféricos y están alineados en el espacio. La mayoría de la masa de las partículas sólidas- aprox. 90%- está contenida en este orden de tamaño. En el centro se encuentran los silicatos y el manto, las moléculas orgánicas resinosas (O.R.) y hielos.
- Partículas pequeñas carbonosas.
- Grandes moléculas (probablemente similares a hidrocarburos aromáticos policíclicos – PAH's) cuyo tamaño es menor o mucho menor que  $0.01 \mu m$  (2).

### 2.4.1.4 COMPOSICIÓN

Las partículas más grandes son estructuras con centros de silicatos, mantos interiores de material complejo orgánico resinoso, y en el manto externo, hielo constituido principalmente por agua congelada. Las partículas más pequeñas son de nuevo de dos tipos; un tipo es casi carbono, el otro se creyó que era de silicatos, pero en realidad puede ser de moléculas grandes de carbono llamadas hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's). (10)

Con respecto al manto orgánico resinoso del grano se han hecho estudios extensos para tener una base química para mejorar las observaciones de éste. En el laboratorio, cuando se irradian hielos queda un residuo amarillo, que por analogía, se supone, ha sido creado en los mantos de las nubes moleculares. Un análisis químico (GCMS) de este residuo exhibe las moléculas que se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.** Análisis de los productos resultantes de la simulación de fotólisis de granos interestelares con HPLC y GC-MS. (2)

COMPUESTO	CANTIDAD
Acido glicólico (HOCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H)	30.0
Acido 3-hidroxi-propiónico (HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H)	1.0
Formamida (HCNH(NH <sub>2</sub> ))	0.1
2-hidroxi-acetamida (HOCH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> )	18.0
Hexametilén tetramina ((CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>4</sub> )	1.25
Urea (NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> )	2.5
Biuret (NH <sub>2</sub> CONHCONH <sub>2</sub> )	0.07
Ácido oxámico (NH <sub>2</sub> COCO <sub>2</sub> )	0.1
Etanolamina (HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )	0.5
Glicerol (HOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH)	6.25
Glicina (NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H)	0.4
Oxamida (NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H)	0.4
Ácido Glicérico (HOCH <sub>2</sub> CH(OH)CO <sub>2</sub> H)	7.5
Gliceramida (HOCH <sub>2</sub> CH(OH)CONH <sub>2</sub> )	18.7
Etilenglicol (HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	6.2

(Estos productos fueron obtenidos de la fotólisis de H<sub>2</sub>O: CO: NH<sub>3</sub> = 5:5:1. La cantidad promedio es el promedio de 10 análisis.) (2)

Muchos de estos compuestos son prebióticos y algunos tienen imagen especular simétrica. Estos, por supuesto, son creados en cantidades iguales de versiones *levo* y *dextro-rotatorias* en el laboratorio. Los resultados de la irradiación de compuestos como estos han sido obtenidos enviando muestras en la nave EURECA para exponerlas durante cuatro meses a los efectos de la luz ultravioleta del sol. La comparación entre los espectros infrarrojos de los residuos irradiados con los observados en el espacio interestelar son muy parecidos. (2)

Los compuestos resinosos están compactados firmemente y aproximadamente 26 % de la masa de un cometa aparecen como silicatos (un término genérico para la combinación de elementos Si, Mg, Fe), 23 % de material orgánico complejo resinoso (en su mayor parte constituido por carbono), y casi un 9% en la forma de partículas carbonosas extremadamente pequeñas y otras grandes (PAH's).

Los átomos que quedan en una mezcla predominante de agua contiene del orden de 2-3% de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, cada compuesto, además de otras moléculas simples. La abundancia de agua es muy limitada aproximadamente 30% de la masa total del cometa. (11)

## 2.4.2 QUÍMICA ORGÁNICA EN COMETAS

Mientras los granos de polvo muy pequeños aumentan sus capas, la luz UV que proviene de estrellas distantes, causa gradualmente que las moléculas simples se conviertan en moléculas orgánicas cada vez más y más complejas.

A pesar de que este proceso es lento para los estándares de laboratorio terrestres, el efecto último es que al menos 20% de los granos de polvo sea materia orgánica compleja. Sólo moléculas más grandes, (de más de 10 átomos diferentes al H), tienen una presión de vapor suficientemente baja para formar y permanecer en estado sólido aún en fases evolutivas, donde ocurre un ligero calentamiento por el paso cerca de una estrella, por ejemplo, debido a que las colisiones de muchas partículas son extremadamente diferentes en el espacio interestelar, la síntesis de moléculas grandes debe ocurrir paso a paso. Esto puede ocurrir bien de manera efectiva en las superficies de cuerpos sólidos. Las moléculas más abundantes como H<sub>2</sub> y CO son formadas de esta forma. Para la formación de moléculas más complejas (es decir, de mayor número de átomos) deben primero sobrepasar la alta energía de enlace de estas dos moléculas. De nuevo es una superficie sólida la que ayuda. En el espacio interestelar estos cuerpos sólidos suponen una superficie de baja temperatura de

algunos grados Kelvin. En caso de que una molécula deba disociarse debido a un suceso energético, los productos de reacción permanecen en el lugar. Mientras los electrones son siempre móviles, los protones ( $H^+$ ) se empiezan a mover a 12K, y los radicales, a temperaturas arriba de unos 50K, dependiendo del sustrato. Se han propuesto dos formas para la formación de productos orgánicos y todavía se discute ampliamente sobre ellas.

1. Greenberg (1978) ha propuesto que en las superficies de pequeños granos interestelares, las moléculas se acumulan y luego sufren un proceso por radiación UV. Conforme estas partículas se convierten en parte de una nebulosa protoplanetaria, estas son incrustadas en el núcleo cometario en la parte más externa del sistema solar en formación. Esto significa que una gran cantidad de la química orgánica se ha realizado antes de la formación del núcleo cometario. El y otros han diseñado un gran número de experimentos de laboratorio mostrando que las modificaciones de hielos simples convirtiéndose en moléculas complejas en realidad se llevan a cabo a bajas temperaturas bajo la acción de radiación UV.
2. Se ha mostrado también que otros tipos de radiación, especialmente rayos cósmicos, pueden ser usados para producir moléculas complejas a partir de hielos simples a bajas temperaturas. Para los rayos cósmicos, sin embargo, la profundidad de penetración sería limitada. Dando por hecho el flujo de rayos cósmicos que se observan hoy en día, Draganic et al. (1984) concluyen que la profundidad del proceso es de aprox. 100 m. De nuevo, muchos autores han publicado los resultados de experimentos de laboratorio mostrando la factibilidad del concepto.

En ambos casos son necesarios tiempos muy largos (del orden de  $10^9$  años) para la producción de grandes cantidades de moléculas. (3)

#### 2.4.2.2 PROCESOS QUÍMICOS.

A continuación se presentarán los procesos químicos que ocurren en el espacio y se pondrá mayor énfasis en los procesos que se cree que ocurren en cometas y que llevarán primero a los compuestos orgánicos prebióticos en el polvo interestelar, luego a un grado de quiralidad en éstos y finalmente a un grado de quiralidad en los componentes químicos del núcleo del cometa y del polvo. (11)

Durante el paso de una nube de polvo y gas a través de nuestra galaxia existen ocasiones cuando pasa en la vecindad de una estrella de neutrones (como una fuente de la nebulosa del Cangrejo) con la cual está asociada luz ultravioleta circularmente polarizada. Como algunas de estas moléculas orgánicas en el polvo tienen imagen especular simétrica serán afectadas en forma diferente por la luz polarizada circularmente, lo que sugiere un mecanismo de producción de exceso enantiomérico de una rotación de la luz sobre la otra (L ó D) en el polvo.(2)

La mayoría de las reacciones químicas en el espacio, en particular, a temperaturas bajas directa o indirectamente son inducidas por radiación. Todas las interacciones ion-molécula empiezan con eliminación radiolítica o fotolítica de un electrón fuera de la molécula. Se ha reportado que la polimerización de  $H_2CO$  o  $HCN$  puede ocurrir a temperaturas más bajas de los 80 K, por medio de efectos que tienen lugar, incluso aún a 5 - 10K. (3)

La fotodisociación por medio de fotones UV origina las especies primarias con energías en el rango eV, incapaces de inducir a las especies secundarias. La siguiente tabla ofrece algunos del los procesos que se llevan a cabo en moléculas simples.



Disociación fotolítica	Exceso de energía, eV
NO → N + O	1.8
H <sub>2</sub> O → H + OH	1.9
HCN → H + CN	4.3
CO <sub>2</sub> → O + CO	5.5
NH <sub>3</sub> → H + NH <sub>2</sub>	2.0
CH <sub>4</sub> → H + CH <sub>3</sub>	5.9
O <sub>2</sub> → O + O	1.3

La fotodisociación da origen a efectos locales limitados, especialmente la química de radiación activa por el átomo H, escisión de enlaces, etc. La construcción de estructuras largas no es posible. Sin embargo, moléculas como CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, NH<sub>2</sub>OH, R-CN, etc., han sido preparadas por recombinación radical en capas finas de mezclas de hielo simulando las capas de hielo en los granos interestelares o superficies cometarias. (3)

Tabla 3.

REVISIÓN DE ALGUNOS MECANISMOS DE REACCIÓN FUERA DEL EQUILIBRIO TÉRMICO EN EL ESPACIO. (3)

REACCIONES	MECANISMOS	EJEMPLO TÍPICO
Reacciones que involucran una molécula destino	Abstracción	$\bar{H} + H_2O \rightarrow H_2 + OH$
	Colisión compleja con una molécula	$\bar{C} + H_2O \rightarrow [C-OH_2]$
	Inserción	$\bar{C} + H_2O \rightarrow [HOCH]^*$
	Fragmentación	$[HOCH]^* \rightarrow HO + CH$
	Eliminación	$[HOCH]^* \rightarrow CO + 2H$
	Sustitución	$\bar{C} + H_2O \rightarrow CH_2 + O$
Reacciones que involucran varias moléculas destino	Colisión compleja con dos moléculas	$\bar{C} + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H$
	Con tres moléculas	$\bar{C} + 3NH_3 \rightarrow C(NH)(NH_2)_2 + 4H$
	Con muchas moléculas (centros múltiples)	$\bar{C} + nCH_4 \rightarrow C_n + 1H_x, PAH's$
Sucesos explosivos	Polimerización	u $3C_2H_2 \rightarrow \text{benceno}$
	oligomerización	
	Eliminación espontánea de H y carbonización	$C_2H_2 \rightarrow PAH's, a-C_3H, \text{etc.}$

### 2.4.3 Material orgánico en el medio interestelar

#### 2.4.3.1 Polímeros y Macromoléculas en cometas

La mayor parte del volumen del espacio interestelar contiene solo material atómico (tanto neutral como ionizado), pero la mayor parte de la masa está concentrada en nubes. Las nubes incluyen tanto nubes difusas como moleculares densas. Las primeras son parcialmente transparentes a fotones ópticos y ultravioleta, las segundas son opacas al campo de radiación interestelar general. Consideremos las dos clases de nubes.

#### 1. El medio interestelar difuso

En las nubes difusas fotones ultravioleta interestelares fotolizan la mayor cantidad de moléculas, y sólo se han identificado especies diatómicas en forma no ambigua. En efecto, las moléculas interestelares que se identificaron primero, CN, CH, CH<sup>+</sup>, fueron encontradas en regiones como ésta. En los resultados las bandas del infrarrojo no identificadas (UIR) son en general atribuidas a hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH'S), con tal vez incluso

20 átomos de carbono, algunos y se ha sugerido que las DiBs (diffuse interstellar bands) son granos pequeños (centro de impurezas en redes cristalinas, oscilaciones de plasma en granos metálicos), átomos (iones negativos de especies abundantes), y moléculas orgánicas (cadenas de carbono homogéneas y heterogéneas, PAH's, y fullerenos y especies relacionadas). (17)

## 2. Nubes interestelares densas.

Las nubes interestelares más densas que están en los sitios de la estrella y presumiblemente de la formación planetaria, también se llaman *nubes moleculares*, y en efecto su composición es principalmente molecular. En las regiones de gas predomina el  $H_2$ .

Los constituyentes moleculares de la fase gaseosa en nubes interestelares densas han sido estudiadas y se han identificado moléculas simétricas que no tienen momentos dipolo, como acetileno y metano. En la tabla 4 se listan los compuestos; más de 100 especies moleculares han sido identificados en la fase gaseosa de las nubes interestelares densas.

La naturaleza fuera del equilibrio tan extrema de la química a estas temperaturas bajas y medios de densidades bajas se ilustra por el número tan grande de radicales libres, iones positivos, y pares isoméricos observados, donde en estos pares típicamente se encuentra un isómero de energía considerablemente más alta que el otro.

Existe información del cometa Halley obtenida con espectrofotómetros de masas y de los productos de disociación de los hielos nucleares observados como radicales y iones (ver tabla 6). Los resultados cometarios son al menos consistentes con el modelo de Greenberg (1993) en el cual el núcleo cometario consiste de una masa agregada de, esencialmente, granos estelares inalterados. (17)

**Tabla 4.**  
Moléculas cometarias identificadas

### *Hidruros simples, óxidos, sulfuros y moléculas relacionadas*

$H_2O$	CO	CS	$C_2$
	$CO_2$	$S_2$	
		$H_2S$	

### *Nitrilos, derivados de acetilenos y moléculas relacionadas*

$C_2$	HCN	$CH_3CN?$	
-------	-----	-----------	--

### *Aldehídos, alcoholes y moléculas relacionadas*

$H_2CO$	$CH_3OH$		
---------	----------	--	--

### **Moléculas Cíclicas**

ninguna

### **Iones**

$CH^+$	$CO^+$	$N_2^+$	$H_2O^+$
$C_2^+*$	$CO_2^+$	$NH_4^+*$	$H_3O^+*$
$C_2H^+*$			$H_3S^+*$
$C_3H_3^+*$			$CH_3OH^+*$

### **Radicales**

CH	CN	NH2	
NH			
OH			

Notas. Sólo fase gaseosa

\* Indica detección indirecta por espectrofotometría iónica de masa

? Aún en debate, no confirmado.

Tabla 5. (4)  
Moléculas interestelares identificadas

<i>Hidruros simples, óxidos, sulfuros y moléculas relacionadas</i>				
H <sub>2</sub>	CO	NH <sub>3</sub>	CS	NaCl*
HCL	SiO	SiH <sub>4</sub> *	SiS	AlCl*
H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	KCl*
	OCS	CH <sub>4</sub> *	PN	AlF*
	HNO			
<i>Nitrilos, derivados de acetilenos y moléculas relacionadas</i>				
C <sub>3</sub> *	HCN	H <sub>3</sub> CNC	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> *
C <sub>3</sub> *	HC <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>2</sub> CHCN	HC <sub>2</sub> H
C <sub>2</sub> O?	HC <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	HNC	
C <sub>3</sub> O	HC <sub>7</sub> N	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	HNCO	
C <sub>3</sub> O	HC <sub>9</sub> N	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H	HNCS	
C <sub>3</sub> S	HC <sub>11</sub> N	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N?		
C <sub>4</sub> Si*	CHC <sub>2</sub> HO			
<i>Aldehídos, alcoholes y moléculas relacionadas</i>				
H <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> OH	OHCHO	H <sub>2</sub> CNH	CH <sub>2</sub> C <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> CS	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCHO	H <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> SH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> NCN	
NH <sub>2</sub> CHO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO?	CH <sub>2</sub> CO		
<i>Moléculas cíclicas</i>				
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	SiC <sub>2</sub> *	c-C <sub>3</sub> H		
<i>Iones</i>				
CH+	HCO+	HCNH+	H <sub>3</sub> O+?	
HN <sub>2</sub> +	COH <sub>2</sub> +	SO+?	HOC+?	
	HCS+		H <sub>2</sub> D+?	
<i>Radicales</i>				
OH	C <sub>2</sub> H	CH	HCO	C <sub>2</sub> S
CH	C <sub>3</sub> H	C <sub>3</sub> N	NO	NS
NH	C <sub>4</sub> H	CH <sub>2</sub> CN	SO	SiC+
CH <sub>2</sub> ?	C <sub>5</sub> H	CP*		
NH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H			

Notas. Sólo fase gaseosa

\* Indica sólo detección en las afueras alrededor de estrellas

? Indica que aún se debate sobre ellos, no están confirmados

Tabla 6 . (17)

## COMPUESTOS VOLÁTILES IDENTIFICADOS EN COMETAS

<u>Molécula</u>	<u>Abundancia Relativa</u>
H <sub>2</sub> O	100
CO	2-20
CH <sub>3</sub> OH	1-7
H <sub>2</sub> CO	0-5
CO <sub>2</sub>	3-5
HCN	0.05 - 0.2
H <sub>2</sub> S	0.1 - 0.3
N <sub>2</sub>	0.02 - 0.2
NH <sub>3</sub>	trazas
CH <sub>4</sub>	trazas
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	trazas
OCS	trazas
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	trazas
HNC	trazas
CH <sub>3</sub> CN	trazas
S <sub>2</sub>	≤ 0.03
CS <sub>2</sub>	?

Las más recientes detecciones han sido de MgNC, MgCN, NaCN y C<sub>8</sub>H, CO<sup>+</sup>, NH<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>N, HC<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO y CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>COH<sup>+</sup>, HOC<sup>+</sup>. (13)

Es posible que en este medio CH<sub>2</sub>NH se produzca por irradiación UV de los granos de hielo de los mantos, como se ha demostrado en experimentos de laboratorio, y es retornado después a la fase gaseosa como vapor de hielo. La producción y distribución de CH<sub>2</sub>NH es de interés para la exobiología porque es un precursor potencial de glicina como de otras moléculas orgánicas complejas.

En la siguiente tabla se presentan los compuestos orgánicos clasificados por número de átomos. Se han descubierto algunos de más de 8 átomos de carbono, incluyendo el reciente descubrimiento de fullerenos (C<sub>60</sub> a C<sub>400</sub>) que aparecen naturalmente en los meteoritos Allende y Murchison y algunas muestras de sedimento de hace 65 millones de años. (13)

**TABLA 7**  
**MOLECULAS INTERESTELARES Y DE LOS ALREDEDORES**  
**DE LAS ESTRELLAS**

2 Átomos	3 Átomos	4 Átomos	5 Átomos	6 Átomos	> 8 Átomos
H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> *	HCOOCH <sub>3</sub>
C <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CCCC	CH <sub>3</sub> COOH ?
CH	HCN	c-C <sub>3</sub> H	H <sub>2</sub> CCC	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N
CH+	HNC	NH <sub>3</sub>	HCOOH	CH <sub>3</sub> CN	C <sub>3</sub> H <sup>+</sup> fr
CN	HCO	HNCO	CH <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> NC	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H
2 Átomos	3 Átomos	4 Átomos	5 Átomos	6 Átomos	> 8 Átomos
CO	HCO+	HOCO+	HC <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> SH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
CS	HOC+	HCNH+	CH <sub>2</sub> CN	NH <sub>2</sub> CHO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN
OH	N <sub>2</sub> H+	HNCS	NH <sub>2</sub> CN	HC <sub>3</sub> HO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
NH	NH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> N	CH <sub>2</sub> NH	C <sub>3</sub> H	HC <sub>3</sub> N
NO	H <sub>2</sub> O	CSO	CH <sub>4</sub>	HC <sub>3</sub> NH+	C <sub>3</sub> H*
NS	HCS+	H <sub>2</sub> CS	SiH <sub>4</sub> *		CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> CN ?
SiC *	H <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S	C <sub>4</sub> Si *	7 Átomos	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
SiO	OCS	HCCN	C <sub>5</sub> *	C <sub>6</sub> H	HC <sub>6</sub> N
SiS	N <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O+	HCCNC	HC <sub>3</sub> N	PAHs **
SiN *	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CN	HNCCC	CH <sub>2</sub> CHCN	
SO	SiC <sub>2</sub> *	H <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> COH+	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	
HCl	C <sub>2</sub> S			CH <sub>3</sub> CHO	
CP *	C <sub>2</sub> O			CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	
SO+	C <sub>3</sub> <sup>+</sup>				
NaCl *	MgNC *				
AlCl *	MgCN *				
KCl *	NaNC *				
AlF*	HNO				
PN					
CO+					

\* Detectado solo en envolturas estelares; C<sub>3</sub>H de P. Thaddeus (comunicación privada)

?Detección tentativa

\*\*Grupos funcionales asociados con hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's) parecen estar presentes, pero aún no han sido identificadas moléculas específicas.

Algunos de los componentes orgánicos del polvo cometario no pudieron ser analizados con los instrumentos de las sondas que se enviaron hacia el cometa Hailey. Es por eso que los experimentos de laboratorio son tan importantes pues nos dan pistas y guía para misiones futuras. Experimentos como estos con gases congelados importantes para los escenarios de formación de cometas dan como resultado moléculas orgánicas complejas y oligómeros.

- 1) Los experimentos se dividen en tres grupos específicos: irradiación de partículas energéticas y de fotones sobre mezclas de hielos. Este primer grupo muestra que la longitud típica del oligómero que se forma del calentamiento es de  $6.8 \pm 1.3$  en muestras ricas en formaldehído.
- 2) Calentamiento gradual de mezclas de hielos producidas a temperaturas muy bajas. A este grupo pertenecen los experimentos de Greenberg (1982) Allmandola et al (1988) y Schutte et.al (1992,1993). Para ellos han sido de importancia los complejos orgánicos policondensados que se pudieron haber formado en granos, antes y durante la formación de cometas y después sobre las superficies del núcleo del cometa, acumulando y construyendo una corteza aislante.
- 3) Investigaciones de materiales específicos. De todas las moléculas mencionadas arriba, el caso más fuerte de un oligómero de cadena que existe en cometas es el formaldehído polimerizado. (4)

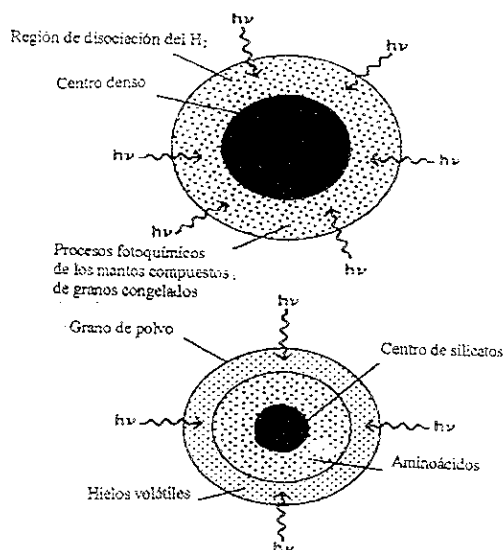
#### 2.4.3.2 AMINOÁCIDOS EN GRANOS

La posibilidad de transporte cometario ha sido investigada recientemente por Chyba et al. (1990), él sostiene que los planetas pudieron haber adquirido sus océanos a partir de impactos de cometas. Si la conjetura hecha por Bonner (secc. 2.4.4.1) resulta ser correcta, que la quiralidad terrestre de moléculas biológicas deben haber tenido un origen extraterrestre, entonces los cometas significarían el único medio de transporte para estas moléculas a la Tierra. Estudios hechos por Engel et al. (1990) muestran que los aminoácidos aislados a partir del meteorito Murchison, contenían aproximadamente un 18% de exceso de L-alanina sobre D-alanina en la que el  $^{13}\text{C}$  contenido de cada enantiómero indicaba un origen extraterrestre. Los cometas pueden tener un exceso enantiomérico más alto porque ellos han sido menos expuestos al calentamiento lo cual acelera la racemización. Los cometas también traen mucha más agua que los asteroides y la abundancia de material orgánico en el cometa Halley fue dos veces mayor que la encontrada en el meteorito Orgueil el cual en su momento fue más rico en compuestos orgánicos que el meteorito Murchison. (4)

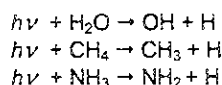
Se cree que existe un proceso con el cual las moléculas orgánicas grandes son químicamente creadas en su mayoría en el interior de mantos de grano con hielo suponiendo que una fuente de energía libre existe para llevar a cabo transformaciones químicas. La Fig. 5 muestra un modelo esquemático que satisface esta condición. Este modelo puede simular las condiciones la interacción centro-manto de los granos de polvo dentro de regiones densas de una nube.

Existe ahora una gran cuerpo de experimentos (12) de laboratorio que muestran que la fotólisis ultravioleta actúa en la transformación de un manto inicialmente de hielo volátil en material orgánico resinoso antes de que los procesos de desorción y sublimación logren romper el manto.

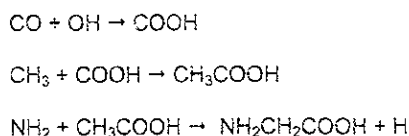
Fig. 5 GRANOS INTERESTELARES. (14)



Dada la existencia de mantos gruesos de hielo inicialmente compuestos de H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> y CO, la radiación ultravioleta con energías de fotones de  $4 \text{ eV} < h\nu < 13 \text{ eV}$  creará a altas concentraciones de OH, CH<sub>3</sub> y NH<sub>2</sub> radicales libres dentro de los mantos por medio de reacciones de fotólisis.



Una vez que los radicales se han creado, estos permanecen congelados en sus posiciones hasta que el material del manto es calentado durante las frecuentes colisiones entre los granos. Cada episodio de calentamiento produce que los radicales se empiecen a mover y reaccionan químicamente con ellos mismos y otras moléculas para producir compuesto orgánicos complejos. Se adoptará el principio (18) que reacciones radical-radical ocurren con casi nada de energía de activación, y que los radicales reaccionan fácilmente con otras moléculas en lugares donde el exceso de calor de la reacción está disponible para sobrepasar la barrera de energía de activación. Entonces es posible crear glicina dentro de los granos del manto por medio de este esquema de reacción



Lo cual requiere de grandes concentraciones de radicales amino y ácidos carboxílico y acético.

Experimentos de laboratorio con análogos a granos de polvo muestran que los aminoácidos precursores de proteínas (glicina, serina, alanina) son creados obteniendo glicina en mayores cantidades. Estos experimentos prueban que los aminoácidos necesarios para organismos vivos pueden ser producidos en fotoprocesos en granos de polvo interestelar. Así, existen fundamentos empíricos fuertes para el modelo de grano de polvo presentado en la figura 5. (16)

El HCN también juega un papel importante en la química prebiótica ya que en presencia de una base (como amoníaco) polimeriza rápidamente a un sólido negro del cual se puede extraer con agua un polvo amarillo-café y luego hidrolizarlo rindiendo  $\alpha$ -aminoácidos. Estas macromoléculas pueden ser componentes mayoritarios de la materia oscura observada en muchos cuerpos en el sistema solar exterior. La corteza negra no volátil del cometa Halley, por ejemplo, puede consistir principalmente de polímeros como estos, ya que la presencia original en el núcleo cometario de compuestos volátiles congelados como metano, amoníaco y agua hacen posible los sitios para la formación en fase condensada de cianuro de hidrógeno.

Las implicaciones para la química prebiótica son profundas. La tierra primitiva pudo haber sido cubierta por polímeros de HCN a través de bombardeos cometarios o síntesis terrestre, produciendo una matriz de proteínas que promovió las interacciones moleculares que condujeron al origen de la vida.

En términos actuales, las conexiones sospechadas por largo tiempo, entre cianuro, proteínas y vida pueden ser expresadas secuencialmente como sigue:

1. El monómero de cianuro de hidrógeno interactúa consigo mismo y otras compuestos volátiles clave, como acetileno y formaldehído para formar una variedad de importantes biomoléculas incluyendo heterociclos de nitrógeno.
2. Los polímeros de cianuro de hidrógeno se forman rápidamente en medios reductores. Estos sólidos amarillo-naranja-café-negro pueden pirolizarse o hidrolizarse a muchas clases de moléculas pequeñas incluyendo los  $\alpha$ -aminoácidos.
3. Las poliamidinas son componentes importantes de estos polímeros de HCN que pueden servir tanto de antecesoros de proteínas como de agentes condensantes prebióticos, e.g. para la síntesis paralela de polipéptidos y polinucleótidos.

El poliaminomalonitrilo es la macromolécula esencial necesaria para el origen de la vida. (15)

#### 2.4.4 HIPOTESIS EXOGENA DEL ORIGEN DE LA VIDA

Las moléculas prebióticas se derivan de moléculas orgánicas abióticas, radicales y iones. La Tierra se formó hace  $4.6 \times 10^9$  años, pero el tiempo para el origen de la vida en la Tierra permanece incierto. La tierra primitiva poseía un medio adecuado para la evolución de la vida, pero no tenía agua y materiales orgánicos como procesos para iniciar quiralidad molecular y para ampliar la homogeneidad necesaria para las autoreplicaciones en los orígenes de la vida. Además existe acuerdo general en que los oligómeros y moléculas orgánicas complejas deben haber existido en granos de alguna nebulosa solar antes de que los cometas se formaran y fueron incorporadas a sus núcleos durante la formación del cometa. Dentro del núcleo, estas moléculas están bien protegidas de la radiación UV y cósmica. La fuente de moléculas prebióticas complejas parece existir más en los componentes orgánicos de partículas de polvo cometario que en los constituyentes de hielo del núcleo.

Se ha sugerido que HCN, que juega un papel clave en la síntesis de aminoácidos y nucleótidos, puede ser uno de los compuestos que fueran proporcionados por medio de



impactos de cometas o meteoritos, en lugar de haberse sintetizado con mucha dificultad en la Tierra, ya que su formación en la atmósfera terrestre dominada en aquel entonces por  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  requiere romper los enlaces triples  $\text{N}\equiv\text{N}$  y  $\text{C}\equiv\text{O}$ .

Investigaciones recientes, al menos cualitativamente, sugieren la importancia de los compuestos orgánicos exógenos es despreciable si en realidad la atmósfera fue reductora, pero cobra mucha importancia si la atmósfera estuvo dominada por  $\text{CO}_2$ , como la actuales atmósferas de Marte y. (8)

A continuación se presenta los diferentes modelos propuestos para un origen extraterrestre de la vida.

### El modelo de Clark.

Clark (1988) ha utilizado los resultados de PUMA y descrito que si un cometa se hubiera estrellado contra la Tierra dejaría un charco en el que el material orgánico conduciría a moléculas biogénicas y en últimas instancias a la evolución de las primeras entidades que se duplicarían por sí solas: un requisito para la formación de vida en la temprana Tierra.

Sin embargo, se ha propuesto que las clases de sustancias presentes en el polvo cometario son altamente reactivas especialmente en agua caliente. Si imaginamos algún mecanismo que lleve a esas sustancias a tener contacto con agua líquida, los carbohidratos insaturados pueden agregar moléculas de agua reaccionando para dar origen a carbohidratos como azúcares. Las especies que contienen nitrógeno pueden reaccionar para dar origen a bases de nucleósidos, si no están ya presentes. El centro mineral pueden servir como una fase de unión necesaria para dar un gradiente de concentración local y también como una fuente de ácido fosfórico disuelto. Con un modelo como este los prerrequisitos químicos y también los requerimientos de termodinámica no lineal fuera del equilibrio están satisfechos. Alta afinidad, alto gradiente de concentración y localización de las reacciones han sido consideradas para disparar la auto-organización de los ácidos nucleicos. Se sabe que esto es posible sin aminoácidos en esta etapa temprana porque la replicación de RNA no está necesariamente asociada con la transcripción, cuando catalíticos de  $\text{Zn}^{2+}$  están presentes, como en el caso del polvo.

### El modelo de Krueger y Kissel.

Krueger y Kissel (1989) favorecieron otro escenario en el que la mezcla íntima de material orgánico y polvo presente son los puntos clave. El material orgánico como se ha descrito antes tiene grandes cantidades de energía libre latente. El polvo ofrece una gran área específica de superficie con propiedades catalíticas. Luego de que el núcleo del cometa entra a través de la atmósfera, se disuelve en los océanos y el agua entra en los huecos de las partículas de polvo, favoreciendo las reacciones específicas para la biogénesis. El polvo también ofrece una cierta compartibilización, lo cual mantiene los productos de reacción juntos el suficiente tiempo necesario para alcanzar la complejidad de las moléculas biogénicas. (8) Como todo esto sucede en el océano, cualquier entidad que emerja de este medio ambiente podría alimentarse de material orgánico ya formado en la Tierra por varios procesos y por ello estarían presentes en los tempranos océanos y los productos de desecho podrían dispersarse en aquel medio.

### El modelo de Bonner.

La evidencia que existe que los cometas son conglomerados de polvo interestelar (21,22) (ver a continuación la Fig. 6) y que tanto el polvo como los cometas son en gran parte hechos de materia orgánica compleja (16,23,24,25) ha proporcionado un empuje importante a la conjetura de Oró de nuevo en 1961 (26) que los cometas son responsables de la vida en la Tierra (9). Sin embargo, en el contexto moderno del modelo de polvo interestelar de cometas

no solo pequeñas moléculas como HCN y  $\text{H}_2\text{CO}$  están presentes en cometas, sino los bloques básicos orgánicos pueden existir en forma abundante ya en el núcleo del cometa como también pequeños precursores.

Resultados de laboratorio muestran que materia orgánica en los cometas debe contener muchas moléculas prebióticas. El proceso fotolítico ultravioleta de hielos simples tanto en el espacio como en el laboratorio lleva normalmente a mezclas racémicas.

Una sugerencia importante de un posible proceso prebiótico que lleva a mezclas no racémicas ha sido hecho por Bonner y sus colegas. Ellos sugieren que la luz polarizada circularmente de las estrellas de neutrones cuando el polvo interestelar pasa cerca de ellas (como en el modelo de Greenberg) puede eliminar selectivamente uno de los dos tipos de quiralidad de moléculas en los mantos de polvo si las moléculas de imagen especular están originalmente presentes.

La hipótesis de Bonner necesita que cuatro condiciones sean satisfechas:

- 1) que moléculas prebióticas con simetría especular existan en el polvo interestelar como moléculas del manto;
- 2) que la luz polarizada circularmente interactuando con sistemas muy fríos (el polvo está generalmente a temperaturas  $\sim 10\text{K}$ ) tenga los mismos efectos en moléculas con simetría especular como si estuvieran a temperatura ambiente;
- 3) que existan suficientes pulsares individuales (estrellas de neutrones) en el espacio con radiación UV suficientemente fuerte como para haber creado un exceso enantiomérico significativo en el polvo en nubes individuales;
- 4) que el polvo pudiera haber sido traído a la superficie de la Tierra preservando su quiralidad. (2)

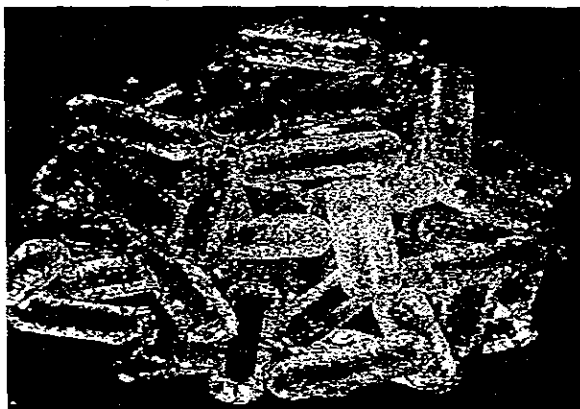


Fig. 6 Modelo de un agregado de un promedio de 100 partículas de polvo interestelar.(2)

### El modelo de Greenberg.

Greenberg (5) presenta un modelo de cometa basado en la composición química del polvo interestelar en nubes moleculares densas y difusas resultado de sus interacciones químicas subsecuentes y fotoprocesos UV. Según éste, las nebulosas presolares que se colapsaron conducen a un modelo de conglomerado poroso para el núcleo del cometa, a partir del cual se derivan ciertas propiedades físicas que incluyen conductividad térmica y fuerza de tensión. La

estructura morfológica porosa también exhibe comportamiento anómalo: a partir de una combinación de datos obtenidos de observaciones disponibles, experimentos de laboratorio y modelos teóricos, se ha llegado a la conclusión que el núcleo del cometa que aún no ha sufrido metamorfosis está compuesto, principalmente, de material poroso conglomerado. Las implicaciones de un modelo como este sugiere que existe una conductividad térmica muy baja y fuerza de tensión también baja. Este material del núcleo cometario, al ser sujeto a fuertes ondas de choque, puede sufrir una expansión explosiva en lugar de una compresión (5), lo cual está respaldado por recientes experimentos de choque sobre material poroso: condritas carbonosas.

### 2.3.4.3 ENVÍO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS A LA TIERRA.

Se sabe que hoy en día algunos compuestos orgánicos complejos son enviados intactos a la superficie de la Tierra y se cree que la cantidad de este material seguramente fue mayor en la temprana historia de la Tierra (8) y que en la actualidad, la principal fuente de estos compuestos orgánicos exógenos es el flujo de partículas de polvo interplanetario, el cual proporciona unas 300 toneladas de materia orgánica a la Tierra cada año. (17)

A pesar de esto, existe aún el problema del calor generado por la colisión del cometa con la Tierra y cómo las moléculas podrían haber sobrevivido a este calor:

1. La tan baja densidad promedio de los granos de  $\sim 0.3 \text{ g cm}^{-3}$  hace posible para una atmósfera densa que haya amortiguado sustancialmente el núcleo del cometa al caer.

2. El incremento en la pérdida de la densidad baja conduce a la creación dentro del núcleo de choques de expansión en lugar de choques de compresión (7). Esto provoca que el núcleo se fragmente y que sea capaz de romperse en pequeñas partes que fueran amortiguadas de mejor manera por la atmósfera.

3. La estructura morfológica y las propiedades físicas de los materiales dentro del manto y del centro en los componentes individuales del polvo dentro de los fragmentos ofrecen una base más para preservar los compuestos orgánicos no volátiles. Los fragmentos finales con densidades tan bajas como menores de  $0.1 \text{ g cm}^{-3}$  como el polvo de cometa después de remover todos los compuestos volátiles (22) pueden flotar suavemente hacia la Tierra. (7)

Siendo esto así, no necesitamos que sobreviva más que una pequeña fracción de las partículas del polvo del cometa con sus compuestos orgánicos y su quiralidad intacta. Por ejemplo, si sólo sobrevive 0.1% de la masa de un cometa de 3 Km. de radio, el número de partículas que aterrizan sobre la superficie del planeta sería de  $\sim 10^{25}$ , lo cual hace ya muy posible que ocurra un evento como el de originar vida a partir de estos granos de polvo de cometa que actúan como semillas.

Esto significaría que aunque sólo pudiera sobrevivir el 0.1% del material del cometa al caer a la Tierra como pequeñas partículas de polvo cometario que preserva sus moléculas prebióticas, habría aproximadamente  $10^{25}$  posibilidades para que se originara vida a partir de uno de estos granos de polvo si cae en agua. (2)

#### 2.4.4.4 OBJECIONES

Las dificultades de la hipótesis endógena (secc. 2.3.3) no se presentan si suponemos válido el escenario extraterrestre del origen de la vida:

- En el espacio exterior los procesos prebióticos y protobióticos han tenido casi la edad del Universo para generarse (alrededor de 10 mil millones de años), ya sea en el polvo interestelar, en superficies de meteoritos o en cometas. Por lo tanto, no es necesario suponer condiciones de autoorganización extremadamente rápidas para llegar a los organismos vivos.
- En la síntesis extraterrestre de moléculas orgánicas, existen las condiciones para romper la simetría de las muestras racémicas de aminoácidos, tal y como M. Greenberg y otros autores han señalado. Por un lado, existe la radiación ultravioleta circularmente polarizada proveniente de los pulsares, y por otro, la temperatura es lo suficientemente baja (~ 3°K) como para no "opacar" el efecto de esta radiación. Como ya hemos mencionado, estas son precisamente las condiciones para obtener muestras asimétricas de enantiómeros en la síntesis de aminoácidos. De hecho, se ha encontrado en algunos meteoritos que, efectivamente, hay considerablemente más aminoácidos de un tipo que de otro. Esto, aunado a los estudios de composición isotópica a los que nos hemos referido con anterioridad, hacen suponer que los aminoácidos terrestres son descendientes de algún tipo de aminoácido meteorítico. (16)
- En el espacio exterior abunda el hidrógeno y casi no hay oxígeno libre. Esto respaldaría la formación de moléculas orgánicas en medios reductores.
- En el medio interestelar casi no hay agua, y la poca que hay está congelada. Así, no se tienen las reacciones de hidrólisis que rompen los enlaces de polimerización de las moléculas orgánicas. Por el contrario, las arcillas y silicatos presentes en los meteoritos, cometas y polvo interestelar favorecen tales reacciones de polimerización. Consecuentemente, los procesos bioquímicos basados en el ARN sí se pueden llevar a cabo en estos medios. (1)

Aún cuando el escenario extraterrestre del origen de la vida tiene varias ventajas respecto del escenario terrestre como ya se expuso, no es definitivo, y existe mucha controversia al respecto.

Los datos disponibles hasta ahora han sido discutidos extensamente y usados para derivar propiedades de material cometario. En la mayoría de los casos las conjeturas pueden soportar el rigor de las preguntas hasta que se llega a las pruebas contundentes sobre el tipo de material que se encuentra presente en cometas. Sin embargo, ha quedado claro que el material orgánico cometario es de una naturaleza compleja. (3)

Algunas objeciones que la hipótesis exógena no aclara es que no se han encontrado indicios de una presencia significativa de compuestos ricos en oxígeno como azúcares y péptidos, a pesar de que éstos aparecerían de manera fácilmente identificable en un espectro de masas. Además los ácidos nucleicos deberían de tener fósforo, el cual no se ha encontrado en una fracción suficientemente significativa. (3) pero suponiendo que tiene la misma baja abundancia relativa en cometas que en el sol, pudo haber escapado a la detección. (4)

Sin embargo, lo que se puede concluir de las investigaciones actuales, es que la hipótesis endógena no es la única alternativa, sino que, con alta probabilidad, la vida también se pudo originar en otros lugares. (1)

## 2.5 POLIMERIZACIÓN INDUCIDA POR RADIACIÓN.

### 2.5.1 FUNDAMENTOS. (24)

Un polímero es una sustancia cuyas moléculas consisten de un gran número de unidades base de bajo peso molecular, estas unidades se llaman monómeros, éstos están conectados por enlaces primarios. Proviene del griego *poly* meros = muchas partes. Si A es una molécula de monómero y -A- la unidad base, la molécula de un polímero se representa así:



donde n es un entero, llamado el grado de polimerización de esta molécula del polímero, y -A- también se llama unidad repetitiva. Por ejemplo:



Cabe señalar que las unidades base ya no son moléculas y que difieren de ellas en estructura y frecuentemente en composición de los monómeros correspondientes:

El cloruro de vinilo  $\text{CHCl}=\text{CH}_2$  da como unidad base  $\sim \text{CHCl}-\text{CH}_2 \sim$

De tal manera que un monómero es un compuesto que consiste de moléculas simples y pequeñas, que pueden reaccionar cada una con otro monómero, i.e., se polimerizan dando una molécula de polímero.

## CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS

### POR SU ORIGEN:

- Polímeros orgánicos sintéticos
- Biopolímeros
- Polímeros semi-sintéticos
- Polímeros inorgánicos

#### *Polímeros orgánicos sintéticos:*

Esta es la clase más importante de materiales macromoleculares, con frecuencia se refieren a ellos simplemente como polímeros. Sus moléculas consisten de un número restringido de monómeros orgánicos químicamente diferentes : monómeros de un solo tipo son llamados homopolímeros, de dos tipos, copolímeros y de tres tipos, terpolímeros.

#### *Biopolímeros:*

Esta clase involucra sustancias como proteínas, polinucleótidos, polisacáridos (celulosa), hule natural y diferentes gomas. Las moléculas de las proteínas contienen muchos tipos de monómeros (hasta 20 aminoácidos), organizados en una secuencia específica (de acuerdo con el código genético) en cadenas de longitud definida.

## CLASIFICACION POR ESTRUCTURA DE LA CADENA

Se distinguen cuatro estructuras de cadenas de polímeros:

- Cadenas lineales
- Cadenas ramificadas
- Redes de polímeros
- Polímeros en forma de escalera

### CLASIFICACIÓN POR COMPOSICIÓN DEL MONOMERO

- Homopolímeros ~AAAAAAAAAAAA~
- Copolímeros aleatorios ~AAABBAABBABAA~
- Copolímeros alternos ~ABABABABABABA~
- Copolímeros de bloque ~AAAAAABBBBBB~
- Copolímeros injertados ~AAAAA\*AAAAA~  
   |  
   BBBBBB~
- Terpolímeros aleatorios ~AACABABACCBB~

### CLASIFICACION POR MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN

- Condensación o polimerización de crecimiento por pasos
- Adición o polimerización de crecimiento por cadenas
- Polimerización por apertura de anillo.

Al inicio de una polimerización por condensación, todo el sistema gradualmente se transforma en una mezcla de cadenas cortas (monómeros, dímeros, trimeros, etc.), mientras que al inicio de una polimerización por adición, sólo se forman pocas pero muy largas cadenas

**Tabla 8.** Diferencias entre polimerización por condensación y por adición

PASOS DE LA REACCIÓN	POR CONDENSACION	POR ADICION
Eliminación de una pequeña molécula	Frecuentemente (e.g., agua)	Nunca
Iniciador (para empezar la reacción)	No es necesario	No es necesario
Propagación (crecimiento de las cadenas del polímero)	<p>* Dos grupos finales complementarios se condensan para formar un enlace en la cadena del polímero así formado.</p> <p>* Todos los extremos complementarios de las cadenas pueden reaccionar unos con otros:</p> $M_i + M_j \rightarrow M_{i+j}$ <p>* Todas las cadenas pueden crecer durante el tiempo de reacción completo.</p>	<p>* Un grupo final da origen de nuevo a un grupo final activo (reacción en cadena)</p> <p>* Sólo las cadenas iniciadas reaccionan exclusivamente con monómeros:</p> $M_i^* + M \rightarrow M_{i+1}$ <p>* El crecimiento de la cadena es rápido y se lleva a cabo en un corto período entre la iniciación y la terminación.</p>
Terminación	La mayoría de las veces no ocurre.	Ocurre siempre como regla.
Se incrementa el tiempo de reacción	Aumenta el grado de polimerización promedio.	Se forma mayor número de cadenas de polímeros, pero el de polimerización promedio disminuye.

## Capacidad para polimerizar

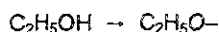
Un monómero necesita lo siguiente para ser capaz de polimerizar.

- El monómero debe ser difuncional
- Debe ser suficientemente reactivo.
- Deber ser muy puro
- La termodinámica del sistema debe permitir la polimerización.

## Funcionalidad del monómero

La funcionalidad del monómero se refiere al número de enlaces químicos que éste puede formar con otras moléculas bajo las condiciones de reacción que imperen.

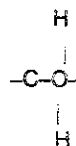
Ejemplos:



El etanol es un monómero monofuncional.



El formaldehído es un monómero bifuncional.



## REACTIVIDAD DE LOS MONÓMEROS

Frecuentemente, se utilizan catalíticos para acelerar el proceso de crecimiento de las cadenas. Tratar de acelerarlo incrementando la temperatura puede derivar en productos secundarios.

## POLIMERIZACION POR MEDIO DE RADICALES LIBRES. (25)

### Radicales Libres.

Un radical libre puede ser definido como un fragmento molecular insaturado que se pudo haber formado por medio de fisión homolítica de un enlace covalente, en el cual el electrón desapareado resultante no contribuye al enlace. El electrón desapareado que caracteriza a un radical libre, no aporta ninguna carga a las especies y muchos radicales son incluso eléctricamente neutrales.

### Formación de Radicales libres.

Debido a que la existencia de radicales libres se ha establecido firmemente e incluso se han detectado, se ha podido identificar muchas especies de radicales por medio de diferentes técnicas.

Las reacciones que producen radicales pueden ser divididas en dos categorías:

- Fisión de enlaces covalentes
- Procesos de transferencia

### Propiedades de los radicales libres.

Los radicales son especies altamente reactivas debido a su electrón impar y frecuentemente aparecen como intermediarios de una reacción que no pueden ser aislados.

La reactividad de los radicales depende de las propiedades estabilizantes de los grupos que se encuentran en la vecindad del átomo en el que está el electrón impar sobre qué tipo de grupos éste se puede deslocalizar. Además de la posibilidad de descomposición de un radical en una molécula estable y un simple radical, los radicales primarios pueden sufrir transformaciones para dar especies altamente más estabilizadas.

### PRODUCCIÓN FOTOQUÍMICA DE RADICALES. (27)

A continuación se verá de manera breve la producción fotoquímica de radicales libres, se empezará con un resumen de las propiedades generales de los procesos fotoquímicos.

Básicamente, las propiedades de los procesos fotoquímicos se originan de la cuantización de la energía de radiación electromagnética y la naturaleza mecánica cuántica de sus interacciones con la materia. Como bien se sabe, la luz de una determinada frecuencia de vibración sólo puede ser emitida o absorbida en unidades de energía, lo cual se representa en la siguiente relación:

$$E = h\nu$$

donde  $\nu$  es la frecuencia y  $h$  es la constante de Planck, una relación que a veces es útil expresar en la forma de:

$$2.8579 \times 10^8 / \text{longitud de onda en } \text{Å} = E \text{ en cal/mol}$$

como una consecuencia, la luz de una frecuencia dada sólo puede ser absorbida (o emitida) por una molécula si ésta puede, simultáneamente, sufrir un cambio de energía igual a  $h\nu$ , y un postulado de la fotoquímica es que sólo la luz que es absorbida puede ser efectiva en un proceso químico.

En general, la energía se almacena en las moléculas como energía cinética (translacional, rotacional y vibracional) y energía electrónica, y los procesos que son importantes en fotoquímica son aquellos en los que la absorción de luz conduce a cambios en estados electrónicos, i.e., en los que la absorción eleva uno o más electrones en el sistema a partir de un estado base a uno excitado. (25)

### POLIMERIZACIÓN ACTIVADA POR RADIACIÓN

Las polimerizaciones iniciadas o propagadas por radiación electromagnética son llamadas polimerizaciones activadas por radiación. Se clasifican en dos:

- **Polimerización iniciada por radiación:** ocurre cuando la radiación inicia una reacción múltiple, pero donde cada etapa individual de propagación se lleva a cabo sin la acción directa de la radiación.
- **Polimerización por radiación:** en ésta cada etapa individual de propagación se efectúa por la radiación.

Además, este tipo de polimerizaciones se clasifican de acuerdo al tipo de radiación usada. Se hace una distinción entre :

- **Radiación de alta energía :** radiaciones  $\alpha$  y  $\beta$ , neutrones lentos.
- **Radiación de baja energía:** luz visible o ultravioleta.



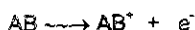
Las polimerizaciones iniciadas por radiación de baja energía se llaman polimerizaciones fotoactivadas, donde, de nuevo, se distingue entre las polimerizaciones fotoiniciadas y las fotopolimerizaciones. (26)

### Fotopolimerización (28)

Se puede definir como el proceso donde la luz es usada para inducir un incremento de peso molecular.

### Fotodisociación. (29)

Como ya se mencionó, las radiaciones transfieren sus energías a la materia a través de interacciones electrostáticas de electrones que se mueven rápidamente con los electrones de orbitales de las sustancias irradiadas. Si la energía transferida por el electrón incidente a un orbital de un electrón particular es mayor que su energía de enlace, este electrón puede ser expulsado dejando atrás un ion cargado positivamente. Este proceso de ionización puede ser escrito esquemáticamente como sigue, donde  $\rightsquigarrow$ , representa un suceso radioquímico:

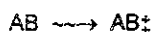


La ionización puede conducir a la fragmentación molecular.:

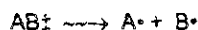


Donde el producto B puede ser un radical libre.

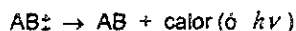
Por otro lado, la energía transferida al orbital de electrón es menor que la necesaria para el proceso de ionización, el electrón es, entonces, elevado a un nivel más alto, originando, así, un estado excitado:



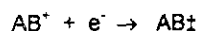
Este proceso puede ser inmediatamente seguido por la disociación de la molécula resultante, la cual está electrónicamente excitada ( $AB_{\ddagger}^*$ ) y dar origen a radicales libres:



Alternativamente, la molécula excitada  $AB_{\ddagger}^*$  puede desactivarse dando origen a emisión de calor o de un cuanto de luz:



Otras moléculas excitadas surgen como un resultado de la neutralización de la carga



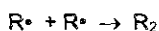
Las especies  $AB_{\ddagger}^*$  son portadoras de una cantidad de energía para el potencial de ionización más bajo de la molécula, el cual es entre 10-15 eV para moléculas orgánicas. Esta energía es mayor que cualquier energía de enlace; por ello,  $AB_{\ddagger}^*$  casi siempre se disocia en radicales libres.

Todas las reacciones inducidas por radiación resultan de la interacción de estas especies activas con ellas mismas o con las moléculas que están en el medio.

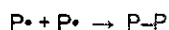
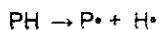
## REACCIONES DE RADICALES LIBRES

Los radicales libres son responsables de una gran variedad de cambios químicos inducidos por radiaciones.

- Recombinación de radicales formados en la radiólisis o fotólisis de hidrocarburos conduce a la formación de dímeros:

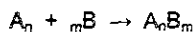


La misma reacción resulta en un entrecruzamiento cuando se trata de un polímero:



Donde  $P\cdot$  es un radical polimérico.

La irradiación de un polímero  $A_n$  en la presencia de un monómero B resultará en una copolimerización por injerto según la siguiente secuencia de reacciones:



### 3. MODELO 1

Tomando en cuenta las anteriores consideraciones sobre un posible origen de la vida extraterrestre, se propone un modelo base en el cual la eficiencia de los procesos de polimerización es incrementada al llevarse a cabo en canales de meteoritos cuya superficie consta de estructuras laminares cuasi-unidimensionales o en la superficie de filamentos tubulares de hielo en granos de polvo interestelar. Estos canales o filamentos se encuentran presentes en material interestelar o cometario donde los monómeros orgánicos son producidos. La radiación electromagnética de onda larga podría forzar los monómeros a oscilar en las superficies de canales o filamentos con choques eventuales de los cuales el resultado inmediato es el aumento de la longitud de la cadena del polímero. Dichos polímeros se formarían y moverían sistemáticamente en la misma dirección (hacia la derecha) limpiando la superficie del canal para futuras polimerizaciones adicionales. (21)

Existen otros modelos de este tipo que se utilizan en procesos de agregación. En estos modelos se considera la longitud de los bloques (monómeros)(52). Sin embargo, en este modelo los bloques sólo se utilizan para la representación gráfica de ellos, en realidad, el modelo supone los monómeros como masas puntuales que tienen diferentes cargas y que se mueven con diferentes velocidades a lo largo del canal. Esta aproximación resulta válida para el modelo ya que se está considerando un fenómeno en el que hay baja densidad de monómeros, de manera que los monómeros nunca podrían apilarse unos encima de otros.

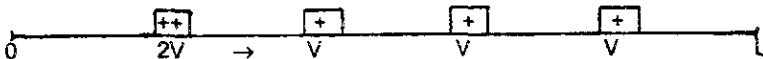
Este primer modelo se presenta para ofrecer una idea de cómo fue evolucionando el modelo. Es por ello que en él no se consideraron factores como ruido, diferentes distribuciones de monómeros con diferentes cargas (se consideró  $p=q$ ), variaciones en la longitud el canal, etc que sí se consideran en el segundo modelo.

#### 3.1 EL ESCENARIO:

El proceso de síntesis de polímeros se realiza sobre la superficie de un canal finito. Durante el recorrido de un monómero sobre el canal éste puede chocar con otro monómero presente y formar así un dímero, y éste podrá chocar con otros monómeros, y así sucesivamente. Al final del canal se cuenta el número de n-meros de diferentes tamaños que se formaron durante el recorrido completo del canal.

#### LOS MONÓMEROS:

Las partículas, en la figura 7 como bloques, representan monómeros de compuestos orgánicos. Son radicales libres formados por la radiación de luz ultravioleta proveniente de pulsares o nebulosas. En el modelo, en general, existen monómeros de diferente tipo, esto se representa, asignándoles a los monómeros, de forma aleatoria, cargas diferentes. Específicamente se utilizan cargas igual a 2 ó 1, con el único objetivo de diferenciar unas de otras (podrían ser 0 ó 1).



**Fig. 7** En esta figura se representa uno de los casos para  $n = 4$ , es decir, cuando en el canal existen 4 monómeros en movimiento. La combinación que se observa es la 2 1 1 1. Los monómeros se mueven hacia la derecha con velocidades iguales a sus cargas.

Los monómeros que se representan en el modelo reaccionarían primero para formar copolímeros aleatorios. El modelo de choque corresponde al proceso de polimerización por condensación (ver antecedentes). Los monómeros que se utilizan en el modelo son bifuncionales como se requiere (ver antecedentes), altamente reactivos (por ser radicales libres) y de alta pureza (por no encontrarse mezclados ni en medio acuoso).

En estos modelos no se utilizó ningún agente catalítico para acelerar el proceso de reacción como normalmente se hace en los procesos de polimerización en laboratorios.

## EL CANAL

En el modelo el canal es considerado como una malla unidimensional cuyas celdas están vacías al inicio y durante el proceso de polimerización se llenan algunas con los monómeros. Esto hace que el modelo sea discreto en cuanto al movimiento de los monómeros en el canal. El canal puede representar físicamente tanto las estructuras unidimensionales de la superficie de los meteoritos o la superficie de filamentos o túbulos de hielo del manto de los granos de polvo interestelar.

Como se mencionó anteriormente, los modelos trabajan en un régimen cuasi-unidimensional, por lo que el canal se utiliza para satisfacer esta condición, con ello, además, se asegura la eliminación de reacciones competitivas: laterales o de entrecruzamiento tan comunes en las reacciones de polimerización. También se favorece el porcentaje de rendimiento ya que dado que el medio no es acuoso se evita problemas con las concentraciones de los reactivos, reacciones de competencia por hidrólisis, alteraciones en las reacciones por el pH del medio y por la distribución totalmente aleatoria de los reactivos en un medio líquido (lo que equivaldría a tener un modelo tridimensional). Es decir, el uso del canal como medio de soporte para que se lleven a cabo las reacciones entre monómeros, permite asegurar un orden en la secuencia de los choques.

La longitud del canal es considerada finita y se calcula analíticamente la longitud mínima necesaria para la formación del oligómero de mayor longitud, según el número de monómeros iniciales.

## LA TEMPERATURA

Se toma como referencia el modelo de Bonner en cuanto a que la temperatura del polvo es de aproximadamente 10K (2) para el modelo.

La baja temperatura que ofrece este escenario evita reacciones secundarias debido a vibraciones de las moléculas, choques aleatorios o descomposición de reactivos o productos por altas temperaturas.

## LA ECUACIÓN DE MOVIMIENTO

Este modelo se reduce al problema de una partícula cargada en un campo eléctrico uniforme y oscilante (alterno) (56). Si se supone la construcción de un campo eléctrico en un mapa tridimensional, el campo eléctrico producido en la posición  $r$  por una carga  $Q$  en la posición  $r_0$  está dado por

$$E(r) = \frac{Q}{|r - r_0|^3} (r - r_0) \quad \text{ec. (3.1)}$$

A cada punto del mapa se le asocia un triplete de números, que son los valores de las componentes  $E_x$ ,  $E_y$ ,  $E_z$ .

Conocer el valor del campo eléctrico es útil, porque utilizándolo se puede conocer la fuerza en cualquier otra carga de magnitud  $q$  en esa región:

$$F_{el} = qE \quad \text{ec. (3.2)}$$

La fuerza electromagnética es la contribución del campo eléctrico a la fuerza sobre la carga  $q$ . Si la carga se está moviendo, habrá una contribución adicional a la fuerza sobre la carga. Esta fuerza adicional es linealmente proporcional a la velocidad  $v$  con la que la carga se mueve en relación al observador, suponiendo que el movimiento es a velocidad constante.

Si tenemos que

$$E = \hat{x} E_x = \hat{x} E_x^\circ \sin \omega t \quad \text{ec. (3.3)}$$

donde  $\omega = 2\pi f$  y  $E_x^\circ$  es la amplitud del vector del campo eléctrico.

$$\text{Dado que } F = ma = qE \quad \text{ec. (3.4)}$$

La ecuación de movimiento es:

$$a = \frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{q}{m} E_x = \frac{q}{m} E_x^\circ \sin \omega t \quad \text{ec. (3.5)}$$

Dado que la expresión más simple para la fuerza de fricción está dada por la ley de Stoke (51), tenemos:

$$F_f = -\alpha v \quad \text{ec. (3.6)}$$

donde  $\alpha = K\eta$  y  $K$  depende de la forma del objeto y  $\eta$  = coeficiente de viscosidad.

Entonces,  $ma = -\alpha \dot{x}$  y dividiendo entre la masa obtenemos  $\dot{v} = -\frac{\alpha}{m} \dot{x}$  y haciendo  $\gamma = \frac{\alpha}{m}$

$$\text{tenemos: } \dot{v} + \gamma \dot{x} = 0 \quad \text{ec. (3.7)}$$

pero dado que la fuerza de fricción no es la única que actúa sobre los monómeros, la ec (3.7) toma la siguiente forma cuando se le suma la fuerza eléctrica:

$$\dot{v} + \gamma \dot{x} + qE = 0 \quad \text{ec. (3.8)}$$

y usando la ec (3.5) tenemos

$$\dot{v} + \gamma \dot{x} + qE_x^\circ \sin \omega t = 0 \quad \text{ec. (3.9)}$$

y dado que los monómeros se mueven con velocidad constante, la aceleración es cero.

Recientes estudios en nanotribología (estudio del origen de la fricción a nivel atómico) demuestran que las leyes de fricción a nivel macroscópico no son aplicables en la escala atómica. Entre otras leyes que se modifican está que la fuerza de fricción es más bien proporcional a la verdadera área de contacto que a la aparente, esto es así para la fricción en la escala atómica (53). Por esto si tenemos un polímero compuesto de monómeros como en la fig. 8.

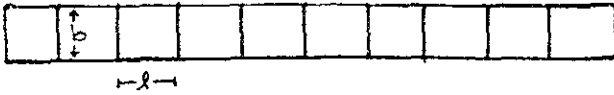


Fig. 8 Esquema de un n-mero ya formado

Se tiene que el área de contacto es:

$$A = bnl \quad \text{ec. (3.10)}$$

donde  $n$  = número de monómeros que forman el n-mero

$b$  = la altura del bloque que representa un monómero y

$l$  = longitud del monómero

La masa es incluida de la siguiente manera en el parámetro  $n$ :

$$m = m_o n \quad \text{ec. (3.11)}$$

La ec. (3.9) se puede describir entonces de la siguiente manera, según la ref. (53):

$$m \ddot{x} = -\eta A \dot{x} + Q F_o \text{sen } wt \quad \text{ec. (3.12)}$$

Si hacemos que  $Q$  sea la suma de todas las cargas de los monómeros que forman el n-mero, tendremos:

$$Q = \sum_{i=1}^n e_i \quad \text{ec. (3.13)}$$

Tomando en cuenta las ecuaciones (3.10) y (3.13) en (3.12) y tomando en cuenta que se está considerando el caso límite de alta fricción, el término inercial ( $m \ddot{x}$ ) no está presente (51), así tenemos:

$$\eta bnl \dot{x} = \sum_{i=1}^n e_i F_o f(wt) \quad \text{ec. (3.14)}$$

Donde  $f(wt)$  representa cualquier radiación en general, mientras que  $F_o \text{sen } wt$  se utilizaría únicamente en el caso de radiación monocromática.

Así, tenemos que la velocidad está dada por :

$$\dot{x} = \frac{F_o}{bl\eta n} \sum_{i=1}^n e_i f(wt) \quad \text{ec. (3.15)}$$

La densidad de carga estaría dada por:

$$\bar{e} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n e_i \quad \text{ec. (3.16)}$$

De manera que la velocidad estaría dada por la siguiente ecuación:

$$\dot{x} = \frac{F_v}{bl\eta} \mathcal{E} f(wt) \quad \text{ec. (3.17)}$$

Haciendo  $V = \frac{F_v}{bl\eta} f(wt)$ , tendremos:

$$\dot{x} = \mathcal{E} V \quad \text{ec. (3.18)}$$

Además la longitud de onda de la radiación se supone tan grande como sea necesario para que todos los n-meros que están sobre el canal choquen y caigan, dejándolo libre para un nuevo proceso. El desplazamiento de los monómeros es discreto porque el canal es una malla unidimensional.

## COMPOSICIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGAS

En este primer modelo se supone una contribución equitativa de monómeros con carga 1 (p) y monómeros con carga 2 (q), de manera que  $p = q = 0.5$ .

## EL INICIO DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN

### • Producción de radicales libres

La formación de los radicales libres en el modelo se basa en la energía que absorben las moléculas cuando son irradiadas por luz, esto conduce a cambios en estados electrónicos y es lo que hace que estos radicales libres sean tan reactivos. El fenómeno representado aquí utiliza luz ultravioleta como fuente de energía.

Al ser irradiadas las diferentes moléculas que están en el manto de los granos pueden sufrir fotodisociación, produciendo así radicales libres los cuales al recombinarse conducen a dímeros o a polímeros de dominios más grandes (ver antecedentes).

### ▪ Generación de monómeros:

Se considera la deposición de n monómeros sobre un canal de longitud finita llamada L. Cada monómero tiene asignado una carga y una masa, se le llamará  $q_i$  a la carga y  $m_i$  a la masa del monómero i-ésimo.

En el tiempo  $t = 0$ , se depositan los monómeros sobre el canal y se le asigna a cada monómero una masa y carga inicial, de manera que  $m_i = 1$  y  $q_i = 2$  ó  $1$  (la carga se asigna de manera aleatoria). La dirección del desplazamiento de cada monómero es hacia la derecha y viajan con una velocidad dada por la ec. (3.18):

$$\dot{x} = \mathcal{E} V$$

Se supone fricción grande y homogénea, además el movimiento de los n-meros es discreto.

• Fuente de alimentación del canal:

Se considera que los monómeros orgánicos que están en el medio interestelar pueden ser adsorbidos sobre la superficie de un canal o un filamento de hielo (ver Fig.8). La deposición de ellos sobre la superficie del canal es simultánea y sus posiciones iniciales son aleatorias (entre 0 y L). Donde E es el campo eléctrico y sus componentes transversal y longitudinal.

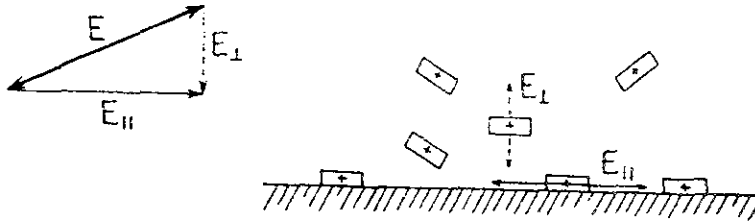


Fig. 8 Fuente de alimentación para el MODELO 1. (21)

**El proceso de polimerización:**

Una vez que los monómeros se encuentran sobre el canal, se inicia una oscilación de periodo muy largo con dirección hacia la derecha, causada por la componente longitudinal de los campos eléctricos. La cuasi-unidimensionalidad del modelo permite que la probabilidad de choque de los monómeros sea grande y con ello se favorezca la eficiencia de la polimerización. Cada vez que se da un choque entre los monómeros presentes sobre el canal, la longitud y masa del oligómero aumenta (ver Fig. 9).



Fig. 9 Proceso de polimerización sobre el canal (50)

**Condición de choque:**

La condición necesaria para que se verifique un choque entre dos n-meros es que la velocidad del n-mero A, que antecede al B, sea mayor, es decir, que  $V_A > V_B$ . En la Fig. 10 se muestra cómo se lleva a cabo un choque en el modelo.



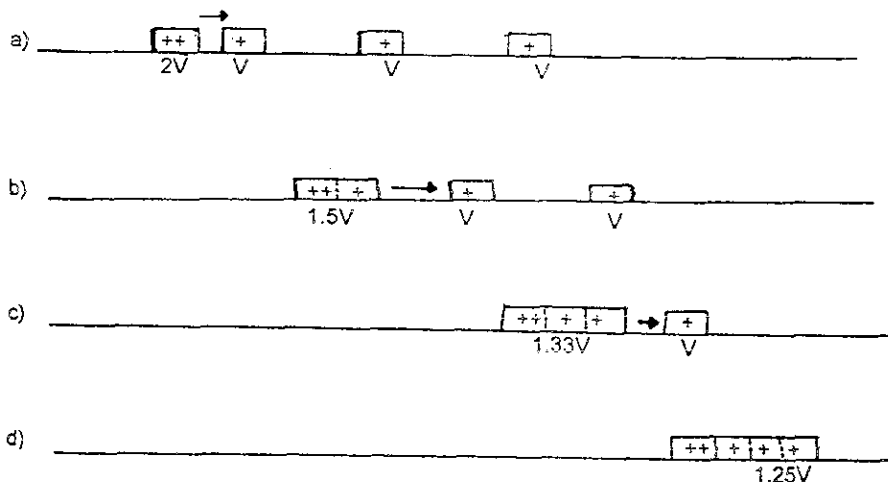


Fig. 10 Choques consecutivos para  $n = 4$ , combinación 2 1 1 1 .

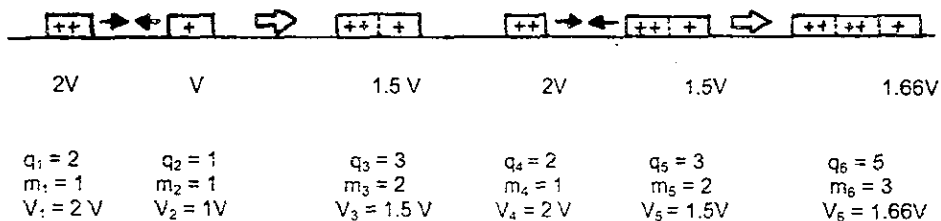
### Generación del nuevo n-mero:

Luego del choque entre A y B, el nuevo n-mero viajará con la siguiente velocidad:

$$V_i = \frac{\sum q_i}{\sum m_i} V, \quad \text{en este caso,} \quad V_{A+B} = \frac{q_A + q_B}{m_A + m_B} V = \frac{q_{A+B}}{m_{A+B}} V$$

De la anterior ecuación se puede ver que el nuevo n-mero tiene nueva masa, carga y por ende, velocidad como se muestra tanto en la anterior figura como en la siguiente.

Fig. 11 Proceso de generación del nuevo n-mero.



## LA ESTRUCTURA SISTEMÁTICA DEL MODELO

En general, la forma de construir cada caso se debe a la combinación de las cargas asignadas a los monómeros en la situación inicial. "n" es el número de monómeros totales que estarán desplazándose sobre el canal y que chocarán para generar un polímero de tamaño n.

La condición de choque en todos los casos posibles es que exista el menos una pareja de cargas continuas 2 1, en ese orden. Entonces, para cada caso existen  $2^n$  posibles combinaciones de los n monómeros que estarán sobre el canal.

Así, para  $n = 2$ , es decir cuando caen sobre el canal dos partículas con las características mencionadas anteriormente, existen  $2^2$  posibles casos de combinaciones de partículas. Es decir, existen 4 casos posibles con las siguientes combinaciones:

1. 1 1
2. 1 2
3. 2 1
4. 2 2

donde los números representan las cargas de los monómeros y dado que las masas son la unidad, estos números también representan la velocidad de cada monómero.

Estas posibles combinaciones generan toda una estructura sistemática que se presenta a continuación:

Para  $n = 3$ , existen  $2^3 = 8$  combinaciones posibles:

- |          |          |
|----------|----------|
| 1. 1 1 1 | 5. 2 1 1 |
| 2. 1 1 2 | 6. 2 1 2 |
| 3. 1 2 1 | 7. 2 2 1 |
| 4. 1 2 2 | 8. 2 2 2 |

Para  $n = 4$ , existen  $2^4 = 16$  combinaciones posibles:

- |            |             |
|------------|-------------|
| 1. 1 1 1 1 | 9. 2 1 1 1  |
| 2. 1 1 1 2 | 10. 2 1 1 2 |
| 3. 1 1 2 1 | 11. 2 1 2 1 |
| 4. 1 1 2 2 | 12. 2 1 2 2 |
| 5. 1 2 1 1 | 13. 2 2 1 1 |
| 6. 1 2 1 2 | 14. 2 2 1 2 |
| 7. 1 2 2 1 | 15. 2 2 2 1 |
| 8. 1 2 2 2 | 16. 2 2 2 2 |

Para  $n = 5$ , existen  $2^5 = 32$  combinaciones posibles:

- |              |               |
|--------------|---------------|
| 1. 1 1 1 1 1 | 17. 2 1 1 1 1 |
| 2. 1 1 1 1 2 | 18. 2 1 1 1 2 |
| 3. 1 1 1 2 1 | 19. 2 1 1 2 1 |
| 4. 1 1 1 2 2 | 20. 2 1 1 2 2 |
| 5. 1 1 2 1 1 | 21. 2 1 2 1 1 |
| 6. 1 1 2 1 2 | 22. 2 1 2 1 2 |
| 7. 1 1 2 2 1 | 23. 2 1 2 2 1 |
| 8. 1 1 2 2 2 | 24. 2 1 2 2 2 |
| 9. 1 2 1 1 1 | 25. 2 2 1 1 1 |

- |               |               |
|---------------|---------------|
| 10. 1 2 1 1 2 | 26. 2 2 1 1 2 |
| 11. 1 2 1 2 1 | 27. 2 2 1 2 1 |
| 12. 1 2 1 2 2 | 28. 2 2 1 2 2 |
| 13. 1 2 2 1 1 | 29. 2 2 2 1 1 |
| 14. 1 2 2 1 2 | 30. 2 2 2 1 2 |
| 15. 1 2 2 2 1 | 31. 2 2 2 2 1 |
| 16. 1 2 2 2 2 | 32. 2 2 2 2 2 |

Para el caso de  $n = 6$ , existen  $2^6 = 64$  posibles combinaciones:

- |                 |                 |
|-----------------|-----------------|
| 1. 1 1 1 1 1 1  | 33. 2 1 1 1 1 1 |
| 2. 1 1 1 1 1 2  | 34. 2 1 1 1 1 2 |
| 3. 1 1 1 1 2 1  | 35. 2 1 1 1 2 1 |
| 4. 1 1 1 1 2 2  | 36. 2 1 1 1 2 2 |
| 5. 1 1 1 2 1 1  | 37. 2 1 1 2 1 1 |
| 6. 1 1 1 2 1 2  | 38. 2 1 1 2 1 2 |
| 7. 1 1 1 2 2 1  | 39. 2 1 1 2 2 1 |
| 8. 1 1 1 2 2 2  | 40. 2 1 1 2 2 2 |
| 9. 1 1 2 1 1 1  | 41. 2 1 2 1 1 1 |
| 10. 1 1 2 1 1 2 | 42. 2 1 2 1 1 2 |
| 11. 1 1 2 1 2 1 | 43. 2 1 2 1 2 1 |
| 12. 1 1 2 1 2 2 | 44. 2 1 2 1 2 2 |
| 13. 1 1 2 2 1 1 | 45. 2 1 2 2 1 1 |
| 14. 1 1 2 2 1 2 | 46. 2 1 2 2 1 2 |
| 15. 1 1 2 2 2 1 | 47. 2 1 2 2 2 1 |
| 16. 1 1 2 2 2 2 | 48. 2 1 2 2 2 2 |
| 17. 1 2 1 1 1 1 | 49. 2 2 1 1 1 1 |
| 18. 1 2 1 1 1 2 | 50. 2 2 1 1 1 2 |
| 19. 1 2 1 1 2 1 | 51. 2 2 1 1 2 1 |
| 20. 1 2 1 1 2 2 | 52. 2 2 1 1 2 2 |
| 21. 1 2 1 2 1 1 | 53. 2 2 1 2 1 1 |
| 22. 1 2 1 2 1 2 | 54. 2 2 1 2 1 2 |
| 23. 1 2 1 2 2 1 | 55. 2 2 1 2 2 1 |
| 24. 1 2 1 2 2 2 | 56. 2 2 1 2 2 2 |
| 25. 1 2 2 1 1 1 | 57. 2 2 2 1 1 1 |
| 26. 1 2 2 1 1 2 | 58. 2 2 2 1 1 2 |
| 27. 1 2 2 1 2 1 | 59. 2 2 2 1 2 1 |
| 28. 1 2 2 1 2 2 | 60. 2 2 2 1 2 2 |
| 29. 1 2 2 2 1 1 | 61. 2 2 2 2 1 1 |
| 30. 1 2 2 2 1 2 | 62. 2 2 2 2 1 2 |
| 31. 1 2 2 2 2 1 | 63. 2 2 2 2 2 1 |
| 32. 1 2 2 2 2 2 | 64. 2 2 2 2 2 2 |

### 3.2 DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA DE SIMULACIÓN PARA EL MODELO 1.

#### Longitud del canal

La longitud del canal considerada es finita y suficientemente grande para que sea posible la formación del oligómero más grande, es decir, el de tamaño igual al número de monómeros que caen simultáneamente sobre el canal.

#### Generación de las partículas iniciales.

Inicialmente se supondrá que simultáneamente caen  $n$  monómeros sobre el canal en posiciones que ya se les han asignado aleatoriamente. Los valores de las posiciones pueden estar en el rango de 0 hasta el valor de la longitud del canal. Sin embargo para la velocidad y la carga iniciales existen sólo dos valores que pueden ser asignados, estos valores son dos ó uno, la asignación también se realiza al azar. En cuanto a la masa inicial de cada monómero es de uno.

#### Número de partículas.

Es el número de monómeros que se caen sobre el canal en posiciones aleatorias. Este número es igual a  $n$  y es el mismo número de monómeros que se espera que choquen para formar al final un oligómero de tamaño igual a  $n$ .

#### Distribución de $p$ y $q$ para los monómeros.

El programa se ha diseñado para poder variar las proporciones en que se distribuyen los valores de carga y velocidad de dos y uno, sin embargo, para este modelo, se trabajó con  $p = q = 0.5$ , es decir, con una  $z = pq = 0.25$ , donde  $p$  es la probabilidad de que al monómero se le asigne carga y velocidad dos, y  $q$  es la probabilidad de que al monómero se le asigne carga y velocidad uno.

#### Generación de una nueva partícula.

Cada vez que se registra  $n$  choque (ver Condición de choque, sección 3), se genera un nuevo  $n$ -mero de tamaño igual a la suma de las masas de los  $n$ -meros que chocaron, o en otras palabras, al número total de monómeros involucrados en el choque. Este nuevo  $n$ -mero tendrá una velocidad igual a la suma de las cargas de los monómeros que constituyen el  $n$ -mero dividido por la suma de las masas de los mismos. Su carga será igual a la suma de las cargas de estos monómeros, y la masa final, a la suma de las masas individuales.

#### Registro de los resultados finales.

El programa registra en cada experimento al final del canal la masa de los  $n$ -meros formados a lo largo de éste. De tal manera que la distribución de la probabilidad de formación de  $n$ -meros se obtiene aplicando un segundo programa diseñado para calcular la probabilidad en porcentaje de masa de que se forme un  $n$ -mero, al dejar caer  $n$  monómeros sobre el canal.

### 3.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL MODELO 1

#### ▪ REPRODUCCIÓN DEL FENÓMENO FÍSICO

En la tabla 9, a continuación, se observan los valores de las probabilidades de formación de los diferentes  $n$ -meros ( $P(n)$ ) obtenidos de la simulación en las primeras tres columnas. Se realizaron 3 corridas del programa para obtener un valor promedio de las  $P(n)$ 's y cada corrida se realizó con 100,000 iteraciones. Para este primer modelo se utilizó una longitud de canal fija: 2000 unidades.

Al comparar los valores de las probabilidades de formación de los  $n$ -meros calculados analíticamente para este modelo (ver apéndice) y los obtenidos por medio de la simulación, se observa que el porcentaje de error máximo que hay entre ellos es de 3.5, lo cual indica que el programa reproduce de manera aceptable el fenómeno planteado por el modelo. La comparación se establece sólo para  $n = 2, 3$  y  $4$  porque los cálculos sólo se realizaron para estos casos de  $n$ , debido a que rápidamente el modelo evidenció un decaimiento en la producción de  $n$ -meros conforme se aumentaba el número de monómeros que se adsorbían sobre el canal.

**TABLA 9. FUENTE DE ALIMENTACIÓN: ESPACIO EXTERIOR**  
**LONGITUD DEL CANAL 2000**  
**NUMERO DE REPETICIONES 100000**

n = 2				PROMEDIO	TEÓRICO	DESVIACIÓN	% DE ERROR
P(1) =	0.8753	0.875	0.8757	<b>0.8753</b>	0.875	-0.0003	-0.03
P(2) =	0.1247	0.125	0.1243	<b>0.1246</b>	0.125	0.0004	0.04
n = 3				PROMEDIO	TEÓRICO	DESVIACIÓN	% DE ERROR
P(1) =	0.7806	0.7812	0.7794	<b>0.7804</b>	0.7917	0.0113	1.13
P(2) =	0.1822	0.1828	0.1844	<b>0.1831</b>	0.1608	-0.0223	2.23
P(3) =	0.0372	0.036	0.0363	<b>0.0365</b>	0.0474	<b>0.0109</b>	1.09
n = 4				PROMEDIO	TEÓRICO	DESVIACIÓN	% DE ERROR
P(1) =	0.6997	0.7007	0.7005	<b>0.7003</b>	0.7353	0.035	3.5
P(2) =	0.2	0.1983	0.1995	<b>0.1993</b>	0.1940	-0.0053	0.53
P(3) =	0.0901	0.091	0.0901	<b>0.0904</b>	0.06	-0.0304	3.04
P(4) =	0.102	0.0099	0.01	<b>0.01</b>	0.0123	0.0023	0.23
n = 5				PROMEDIO			
P(1) =	0.6301	0.6311	0.6287	<b>0.6299</b>			
P(2) =	0.1999	0.1982	0.1996	<b>0.1992</b>			
P(3) =	0.1242	0.1246	0.1254	<b>0.1247</b>			
P(4) =	0.0432	0.0435	0.0442	<b>0.0436</b>			
P(5) =	0.0026	0.0026	0.0022	<b>0.0025</b>			
n = 6				PROMEDIO			
P(1) =	0.5708	0.57	0.5691	<b>0.5699</b>			
P(2) =	0.1905	0.1906	0.1913	<b>0.1906</b>			
P(3) =	0.1412	0.1424	0.1427	<b>0.1421</b>			
P(4) =	0.0737	0.0733	0.0734	<b>0.0734</b>			
P(5) =	0.0228	0.0228	0.0227	<b>0.0227</b>			
P(6) =	0.0009	0.0008	0.0007	<b>0.0008</b>			
n = 10				PROMEDIO			
P(1) =	0.3975	0.3956	0.3966	<b>0.3965</b>			
P(2) =	0.1528	0.1525	0.1527	<b>0.1526</b>			
P(3) =	0.1458	0.1461	0.1451	<b>0.1456</b>			
P(4) =	0.1224	0.1231	0.1218	<b>0.1224</b>			
P(5) =	0.0799	0.0819	0.0809	<b>0.0809</b>			
P(6) =	0.0524	0.0515	0.0529	<b>0.0522</b>			
P(7) =	0.0295	0.0292	0.0302	<b>0.0296</b>			
P(8) =	0.0146	0.0153	0.0149	<b>0.0149</b>			
P(9) =	0.0051	0.0047	0.0049	<b>0.0049</b>			
P(10) =	0	0	0	<b>0</b>			

n = 50

P(1) =	0.092	P(26) =	0.0058
P(2) =	0.0578	P(27) =	0.0053
P(3) =	0.061	P(28) =	0.0044
P(4) =	0.0642	P(29) =	0.0039
P(5) =	0.071	P(30) =	0.0033
P(6) =	0.0647	P(31) =	0.0028
P(7) =	0.064	P(32) =	0.0024
P(8) =	0.0594	P(33) =	0.0024
P(9) =	0.0545	P(34) =	0.0019
P(10) =	0.0499	P(35) =	0.0017
P(11) =	0.0453	P(36) =	0.0013
P(12) =	0.04	P(37) =	0.0011
P(13) =	0.0359	P(38) =	0.0008
P(14) =	0.0313	P(39) =	0.0009
P(15) =	0.0274	P(40) =	0.0007
P(16) =	0.024	P(41) =	0.0006
P(17) =	0.021	P(42) =	0.0006
P(18) =	0.0183	P(43) =	0.0004
P(19) =	0.0159	P(44) =	0.0003
P(20) =	0.0141	P(45) =	0.0003
P(21) =	0.0121	P(46) =	0.0002
P(22) =	0.0107	P(47) =	0.0001
P(23) =	0.0092	P(48) =	0
P(24) =	0.0079	P(49) =	0
P(25) =	0.0068	P(50) =	0

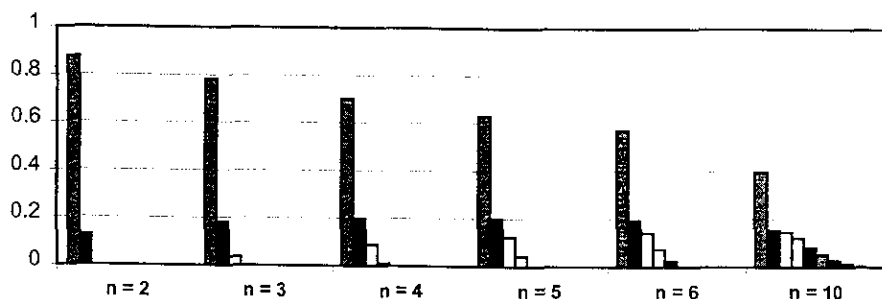
TABLA 10. RESUMEN DE LOS  $P(n)$  OBTENIDOS POR SIMULACIÓN

	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 10
P(1) =	0.8753	0.7804	0.7003	0.6299	0.5699	0.3965
P(2) =	0.1246	0.1831	0.1993	0.1992	0.1908	0.1526
P(3) =		0.0365	0.0904	0.1247	0.1421	0.1456
P(4) =			0.01	0.0436	0.0734	0.1224
P(5) =				0.0025	0.0227	0.0809
P(6) =					0.0008	0.0522
P(7) =						0.0296
P(8) =						0.0149
P(9) =						0.0049
P(10) =						0

#### • EFICIENCIA DEL PLANTEAMIENTO DEL MODELO

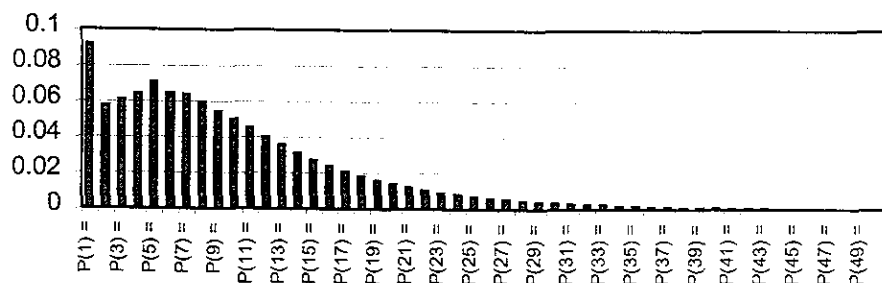
A pesar de la predicción no favorable de los cálculos para la obtención de n-meros de dominios grandes, se obtuvieron resultados de la simulación para  $n = 5, 6, 10, 11$  y  $50$ . En la tabla 10 se muestra con claridad cómo la probabilidad de formación de los n-meros de mayor tamaño para cada caso de  $n$ , va en descenso hasta llegar, para  $n = 10$ , a la ausencia total de formación de 10-meros ( $P(10) = 0$ ). Este decaimiento se puede observar muy bien en la gráfica 1 para  $n = 2, 3, 4, 5, 6$  y  $10$  y en la gráfica 2 (ver tabla 9) para  $n = 50$ .

Gráfica 1.



Gráfica 2.

## Simulación para n = 50



En las gráficas 1 y 2 se observa la tendencia a disminuir en la formación de los polímeros grandes. Esto significa que el modelo 1 no es el indicado para explicar de manera satisfactoria cómo se llevan a cabo los procesos de polimerización que dieron origen a las moléculas orgánicas prebióticas y tal vez protobióticas en los granos de polvo interestelar o en las estructuras laminares de los meteoritos.

El factor que hace que este modelo no logre producir polímeros grandes es la fuente de alimentación que asigna las posiciones iniciales de los monómeros aleatoriamente entre 0 - L en el canal, así, algunos de los monómeros caen en la región donde ya no pueden chocar con otros (ver Apéndice: Cálculos y en Modelo 1, ver regiones de No alcance) porque la distancia que los separa es muy grande y no logran encontrarse antes de alcanzar el fin del canal.

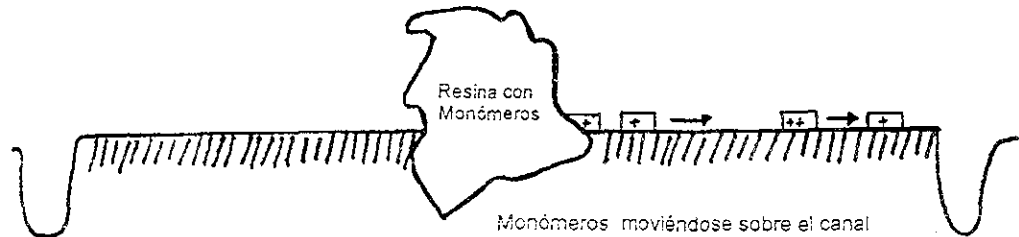
Lo anterior significa que para que la síntesis de estos polímeros se hubiera llevado a cabo en el medio interestelar planteado, los monómeros no debieron provenir del espacio exterior y ser adsorbidos sobre el canal tal como caían (en posiciones al azar), porque las síntesis de polímeros se realizaron de manera tan eficiente, que se tienen registros de sus productos (ver antecedentes).

## 4. MODELO 2

### 4.1 EL ESCENARIO

Este segundo modelo tiene un escenario básicamente igual al del primer modelo, la única diferencia que existe entre ambos es la fuente de alimentación, la cual está, en este caso, al inicio del canal y es una resina. Esta resina representa físicamente los compuestos resinosos que se han detectado en los granos de polvo interestelar (ver antecedentes). Los monómeros se forman al igual que en el primer modelo por irradiación de luz ultravioleta de los compuestos resinosos, estos monómeros son radicales libres altamente reactivos y cada cierto intervalo de tiempo es colocado al inicio del canal un monómero proveniente de estos mantos resinosos. Ver figura 12.

Fig. 12 Fuente de alimentación para el MODELO 2. (50)



Los demás procesos, es decir, los de choque, polimerización y contabilización de los n-meros formados se llevan a cabo en este modelo de igual manera que como ya se describió para el primero.

### CONDICIONES FINALES DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN

En este modelo los n-meros formados son recibidos y su masa es registrada. Estos oligómeros servirán después de base para los procesos de replicación contemplados en un modelo propuesto por Cocho et al. (21) el cual se puede ver con algún detalle en la sección de Implicaciones para la síntesis prebiótica.

Al finalizar el pulso grande existen dos posibilidades en este modelo:

- a) el canal fue limpiado, es decir, sobre él no queda ningún n-mero
- b) existen n-meros sobre el canal que no alcanzaron el final de éste.

Para el caso a) se supone que en la segunda parte del pulso, los monómeros salen al canal por el lado izquierdo de la figura 12 y se mueven sobre él hacia la izquierda. El choque, la polimerización y el registro de los oligómeros formados se realiza igual que en este modelo con movimiento hacia el lado derecho. Al terminar la oscilación, en el próximo pulso, la salida de los monómeros será hacia la derecha y así sucesivamente cambiando la dirección de la salida de los monómeros con cada mitad de un pulso.



Para el caso b), la segunda parte de la oscilación debido al campo electromagnético, provoca que los  $n$ -meros que estén sobre el canal regresen a su fuente de origen, en donde éstos chocarán y reaccionarán con los radicales que se encuentran en la resina, perdiendo carga y masa en los choques, de manera que por la alta densidad de radicales libres en ella, sólo se pueden convertir, luego de haber chocado y reaccionado con otros, en radicales con carga 2 ó 1, enriqueciendo así la resina y dejándola lista para alimentar el canal en el próximo pulso.

## OTRAS VARIACIONES

1. Este modelo incluye ruido dicotómico. El mecanismo que asigna este ruido se explica con un ejemplo (caso: ruido de 20%) a continuación. El  $n$ -mero se mueve normalmente, es decir avanza hacia la nueva posición como si no hubiera ruido sobre el canal. Luego se genera un número aleatoriamente entre 1-100, éste se divide entre 100 y si el resultado es menor que 0.80, no sucede nada con la nueva posición, si el resultado es mayor que 0.80 y menor que 0.9, se le resta a la posición nueva una unidad y si el resultado está entre 0.9 y 1.0, a la posición nueva se le suma una unidad.  
Se estudió el caso para  $n = 25$  con ruidos de 0.02, 0.2, 2, 4, 6, 10, 20, 40 y 50%. Este ruido podría representar ruido debido a la temperatura o bien el ruido debido a las irregularidades de la superficie de los canales en los granos de polvo.
2. Además del ruido se incluyó también la posibilidad de una fuente de alimentación continua para el modelo 2, se incluyen resultados para  $n = 100, 200$  y 500.

## 4.2 DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA DE SIMULACIÓN PARA EL MODELO 2

### Longitud del canal.

La simulación fue realizada con variaciones de la longitud del canal. Esto obedece a que analíticamente el modelo predice la longitud mínima necesaria para la formación de los  $n$ -meros más grandes. Se redujo gradualmente la longitud mínima y se registraron los cambios en la producción de los  $n$ -meros más grandes para observar hasta qué punto se podía reducir la longitud del canal y obtener aún un buen porcentaje de rendimiento del polímero.

### Generación de las partículas iniciales.

Al igual que en el anterior programa, aquí las velocidades y cargas que pueden ser asignadas a los monómeros son 0 dos ó uno y estos valores se les da en forma aleatoria, la masa únicamente puede ser uno. Sin embargo, las posiciones ya no son asignadas al azar, existe un orden de entrada al escenario de la simulación para cada monómero, y éste está marcado por el intervalo de tiempo que transcurre entre cada aparición.

### Número de partículas.

El número de monómeros que estarán en movimiento a lo largo de todo el canal se proporciona al inicio del programa y cada cierto intervalo de tiempo (determinado por el usuario, en este trabajo, cada 5 unidades de longitud del canal), inicia el desplazamiento un monómero, hasta que sobre el canal se encuentran en movimiento tantos monómeros como el número de ellos que fueron determinados al inicio del programa. Este número es igual a  $n$  y es el mismo número de monómeros que se espera que choquen para formar al final un oligómero de tamaño igual a  $n$ .

### Distribución de $p$ y $q$ .

En esta parte de la investigación se aplicaron al programa diferentes valores de  $p$  y  $q$ , los correspondientes a valores de  $z = pq = 0.25, 0.20, 0.15, 0.10$  y  $0.05$ .

Generación de una nueva partícula.

Al registrar el choque el programa genera un nuevo  $n$ -mero de tamaño igual al número total de monómeros que chocaron, con carga igual a la suma de las cargas individuales de estos monómeros y con una masa igual a la suma de las masas individuales.

Registro de los resultados finales.

Este programa de simulación al igual que el anterior, registra las masas finales de los  $n$ -meros cuando llegan al final del canal. Así, en caso de que no se registrara choque alguno, al final del canal el programa registraría para  $n = 5$ , por ejemplo, cinco unos. Para calcular la probabilidad de formación en porcentaje de masa de los  $n$ -meros, se diseñó un programa que procesa los resultados de éste. Los resultados que a continuación se presentan se basan en la probabilidad de formación de los  $n$ -meros,  $P(n)$ .

### 4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL MODELO 2

El análisis de los resultados se abordará de la siguiente manera: primero se tratará la distribución de las cargas de los monómeros, luego se abordará el tema de la longitud del canal. Ambas secciones se presentan antes de analizar la eficiencia del modelo en la producción de polímeros, porque era de gran importancia determinar cuáles eran los valores óptimos de  $p$ ,  $q$  y la longitud mínima del canal para que las simulaciones realmente representaran el fenómeno físico en condiciones tales que se obtuvieran los mejores resultados posibles. Así, la eficiencia del modelo se evaluará sin tener que buscar justificaciones en estos aspectos.

#### • VARIACIONES EN LA DISTRIBUCIÓN DE $p$ Y $q$ .

En el modelo se estableció que  $p$  = probabilidad que el monómero tenga carga uno y  $q$  = probabilidad de que el monómero tenga carga 2. Dado que  $Z = pq$ , al modificarse los valores de  $p$  y  $q$ , se modifican los de  $Z$ .

En las tablas que se verán a continuación se utilizan sólo valores de  $Z$ . La contribución de  $q$  y  $p$  para cada  $Z$  se observa en la tabla 11.

En esta tabla se observa que los valores más grandes de la solución fueron asignados a  $q$  (probabilidad de que el monómero tenga carga 2), esto se decidió debido a la condición de choque que el modelo propone, por ello se pensó que a mayor número de monómeros con carga 2 sobre el canal, mayor sería la posibilidad de que se dieran choques y por ende, la formación de  $n$ -meros de mayor tamaño.

Tabla 11. VALORES DE  $p$  Y  $q$  PARA CADA  $Z$ .

$Z = pq$	$Z = 0$	$Z = 0.05$	$Z = 0.1$	$Z = 0.15$	$Z = 0.2$	$Z = 0.25$
$P(1) = p$	0	0.0528	0.1127	0.1838	0.2764	0.5
$P(2) = q$	1	0.9472	0.8873	0.8162	0.7236	0.5

Sin embargo, en la tabla 12 se observa que la predicción que se obtiene de los cálculos analíticos con el modelo (ver apéndice: Cálculos) es que los porcentajes de formación de los  $n$ -meros mayores aumentan conforme los valores de  $p$  y  $q$  se hacen iguales. De ello se

deduce que la mejor proporción para la distribución inicial de cargas para los monómeros es  $p = q = 0.5$ , es decir,  $Z = 0.25$ . Es por esto que todos los resultados de las simulaciones sobre las que se basan las conclusiones de este trabajo fueron obtenidos con  $p = q = 0.5$ .

Este resultado es contrario al esperado al aumentar la proporción de monómeros con carga 2, sin embargo, parece ser que la explicación radica en que para aumentar la producción de números de dominios grandes se debería manipular la secuencia en que los monómeros cargados salen al canal (las combinaciones, en otras palabras) y ésta no varió, continuó siendo totalmente aleatoria.

Lo anterior puede verse fácilmente para el caso de  $n = 6$ . Para este caso existen sólo 8 combinaciones (de un total de 64) que producen 6-meros, lo cual representa el 12.5% de las combinaciones posibles.

**TABLA 12. RESULTADOS TEÓRICOS PARA DIFERENTES VALORES DE Z**

	Z = 0	Z = 0.05	Z = 0.1	Z = 0.15	Z = 0.2	Z = 0.25
<b>n = 2</b>						
P(1) =	1	0.95	0.9	0.85	0.8	0.75
P(2) =	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
<b>n = 3</b>						
P(1) =	1	0.9166	0.833	0.75	0.6666	0.5833
P(2) =	0	0.0333	0.0666	0.1	0.1333	0.1666
P(3) =	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
<b>n = 4</b>						
P(1) =	1	0.8875	0.78	0.6737	0.57	0.46875
P(2) =	0	0.02625	0.055	0.0862	0.12	0.15625
P(3) =	0	0.0375	0.075	0.1125	0.15	0.1875
P(4) =	0	0.0475	0.09	0.1275	0.16	0.1875
<b>n = 5</b>						
P(1) =	1	0.8635	0.734	0.6115	0.496	0.3875
P(2) =	0	0.021	0.044	0.069	0.096	0.125
P(3) =	0	0.03	0.06	0.09	0.12	0.15
P(4) =	0	0.038	0.072	0.102	0.128	0.15
P(5) =	0	0.0475	0.09	0.1275	0.16	0.1875
<b>n = 6</b>						
P(1) =	1	0.84	0.6937	0.5611	0.4427	0.3281
P(2) =	0	0.0174	0.036	0.0552	0.0746	0.1146
P(3) =	0	0.0262	0.0545	0.08456	0.116	0.1406
P(4) =	0	0.0316	0.06	0.085	0.1066	0.1354
P(5) =	0	0.0397	0.0758	0.1091	0.14	0.1562
P(6) =	0	0.045	0.08	0.105	0.12	0.125

A continuación en la tabla 13 se muestra los resultados obtenidos de la simulación para los mismos valores de  $Z$  que se utilizaron para los cálculos analíticos. Se verá que de la simulación también se puede inferir que la mejor distribución para representar el fenómeno planteado por el modelo es la de  $p = q = 0.5$ .

Para evaluar una vez más la eficiencia del programa, se estableció una comparación entre los valores generados por el programa y los calculados analíticamente.

**TABLA 13. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN PARA DIFERENTES VALORES DE  $Z$**

	$Z = 0$	$Z = 0.05$	$Z = 0.1$	$Z = 0.15$	$Z = 0.2$	$Z = 0.25$
<b><math>n = 2</math></b>						
P(1) =	1	0.9522	0.9019	0.8521	0.8021	0.75
P(2) =	0	0.0478	0.0981	0.1479	0.1979	0.249
<b><math>n = 3</math></b>						
P(1) =	1	0.9219	0.8371	0.7518	0.6714	0.5836
P(2) =	0	0.031	0.0651	0.0993	0.1303	0.1676
P(3) =	0	0.0471	0.0978	0.1488	0.1983	0.2488
<b><math>n = 4</math></b>						
P(1) =	1	0.8936	0.7842	0.6777	0.5757	0.4678
P(2) =	0	0.0248	0.0536	0.0842	0.1179	0.1558
P(3) =	0	0.0356	0.0734	0.1116	0.1482	0.1878
P(4) =	0	0.0459	0.0888	0.1265	0.1581	0.1887
<b><math>n = 5</math></b>						
P(1) =	1	0.8697	0.7391	0.6168	0.5022	0.388
P(2) =	0	0.02	0.0428	0.0673	0.095	0.1253
P(3) =	0	0.0284	0.0585	0.089	0.1182	0.1488
P(4) =	0	0.0363	0.07	0.1003	0.1268	0.1514
P(5) =	0	0.0456	0.0896	0.1266	0.1579	0.1865
<b><math>n = 6</math></b>						
P(1) =	1	0.8499	0.6997	0.5654	0.4434	0.3282
P(2) =	0	0.0164	0.0366	0.0586	0.0845	0.1146
P(3) =	0	0.0242	0.0527	0.0809	0.1102	0.1402
P(4) =	0	0.0296	0.0595	0.0858	0.1112	0.1356
P(5) =	0	0.0376	0.073	0.1057	0.1312	0.1564
P(6) =	0	0.0422	0.0784	0.1036	0.1195	0.1251

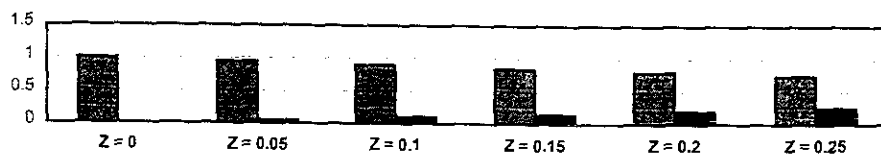
En la tabla 14 se presenta una comparación entre valores para  $Z = 0.25$  (que es el que interesa por su alta producción de polímeros) calculados analíticamente (ver Apéndice: cálculos) y los valores obtenidos por la simulación. Se observa que la simulación reproduce los valores teóricos con un porcentaje de error máximo de 0.14. Esto indica que el programa reproduce el fenómeno que el modelo plantea.

**Tabla 14. COMPARACIÓN ENTRE VALORES CALCULADOS Y OBTENIDOS POR LA SIMULACIÓN PARA  $Z = 0.25$**

<b>n = 2</b>	valores calculados	valores de simulación	desviación	% error
P(1) =	0.75	0.75	0	0
P(2) =	0.25	0.249	0.001	0.1
<b>n = 3</b>				
P(1) =	0.5833	0.5836	-0.0003	0.03
P(2) =	0.1666	0.1676	-0.001	0.1
P(3) =	0.25	0.2488	0.0012	0.12
<b>n = 4</b>				
P(1) =	0.46875	0.4678	0.0009	0.09
P(2) =	0.15625	0.1558	0.0004	0.04
P(3) =	0.1875	0.1878	-0.0003	0.03
P(4) =	0.1875	0.1887	-0.0012	0.12
<b>n = 5</b>				
P(1) =				
P(2) =	0.125	0.125	-0.0003	0.03
P(3) =	0.15	0.15	0.0012	0.12
P(4) =	0.15	0.15	-0.0014	0.14
P(5) =	0.1875	0.1875	0.001	0.1
<b>n = 6</b>				
P(1) =	0.3281	0.3282	-0.0001	0.01
P(2) =	0.1146	0.1146	0	0
P(3) =	0.1406	0.1402	0.0004	0.04
P(4) =	0.1354	0.1356	-0.0002	0.02
P(5) =	0.1562	0.1564	-0.0002	0.02
P(6) =	0.125	0.1251	-0.0001	0.01

En las siguientes gráficas ( 3 – 7 ) se observa con claridad cómo aumenta la producción del número de mayor tamaño cuando  $Z = 0.5$  en relación a los otros valores de  $Z$ .

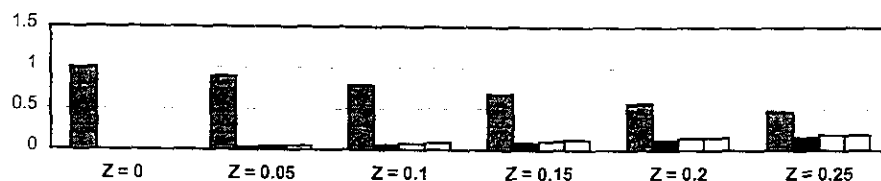
Gráfica 3.

Simulación para  $n = 2$ 

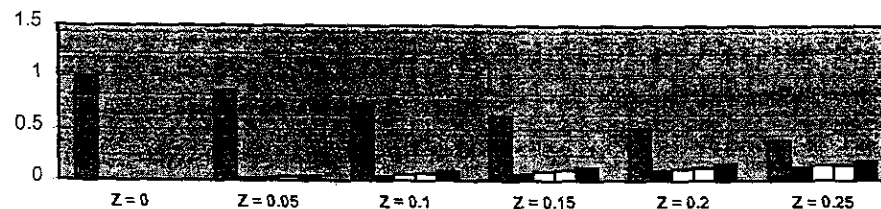
Gráfica 4.

Simulación para  $n = 3$ 

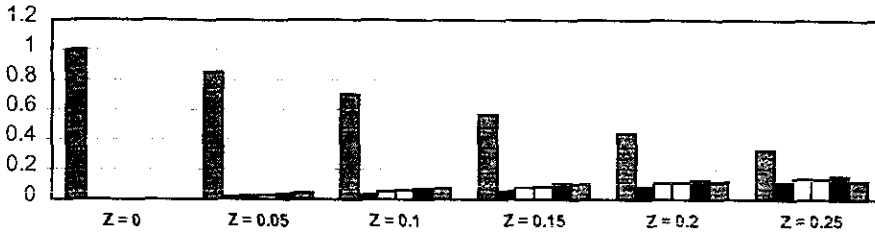
Gráfica 5.

Simulación para  $n = 4$ 

Gráfica 6.

Simulación para  $n = 5$ 

Gráfica 7.

Simulación para  $n = 6$ 

▪ AUMENTO DE LA LONGITUD DEL CANAL

En la tabla 15 y en la gráfica 8 se observa para  $n = 6$  cómo se fue reduciendo la longitud del canal y los cambios que esto provocó en la probabilidad de formación  $P(n)$  de los  $n$ -meros. Esto se hizo con el fin de encontrar la mejor longitud del canal para asegurar el choque de todos los monómeros y con ello la producción óptima de los  $n$ -meros más grandes en cada caso.

Para este fin se hicieron cálculos (ver apéndice: Cálculos) para poder predecir la longitud mínima necesaria para producción del mayor porcentaje de  $n$ -meros de dominio grande. Esta longitud es  $5n(n-1)$  para cualquier caso de  $n$ . Sin embargo, para salvar cualquier posibilidad de error, se aproxima ésta a  $5n^2$ . En el caso de  $n = 6$  la diferencia entre los porcentajes de producción del 6-mero utilizando la primera longitud mínima calculada y la segunda es de 1.49%. Mientras que para el caso de  $n = 10$  (tabla 16 y gráfica 9) se observa que la diferencia es de 0.83%. En los casos de  $n = 50$  y  $n = 100$  se obtienen resultados que confirman este comportamiento: las diferencias entre  $5n^2$  y  $5n(n-1)$  son de 0.03% y 0.01%, respectivamente (ver tablas 17 y 18).

Lo anterior indica que la longitud  $5n^2$  es mejor para obtener mayor producción de los  $n$ -meros de dominios mayores. Aunque la diferencia que existe en la producción utilizando la longitud que se calculó al principio ( $5n(n-1)$ ) no es muy grande, se utilizará  $5n^2$  para realizar las simulaciones que darán origen a los resultados que se discutirán posteriormente.

TABLA 15. VARIACIONES DE LA LONGITUD DEL CANAL PARA  $n = 6$ 

	LONG 1000	LONG 500	LONG 300	LONG 250	LONG 180 $5n^2$	LONG 150 $5n(n-1)$	LONG 90 $(1/2) 5n^2$	LONG 45 $(1/4) 5n^2$	LONG 22 $(1/8) 5n^2$
$P(2) =$	0.1146	0.1141	0.1137	0.1143	0.1205	0.1323	0.1475	0.1452	0.2099
$P(3) =$	0.1402	0.1397	0.1408	0.1413	0.1486	0.1568	0.1903	0.2957	0.0606
$P(4) =$	0.1356	0.136	0.1353	0.1345	0.1333	0.1803	0.1857	0.1095	0
$P(5) =$	0.1564	0.1562	0.1571	0.1556	0.1543	0.098	0.0887	0.0485	0
$P(6) =$	0.1251	0.1256	0.1236	0.1257	0.1089	0.094	0.046	0	0

Gráfica 8.

Varaciones de longitud para n = 6

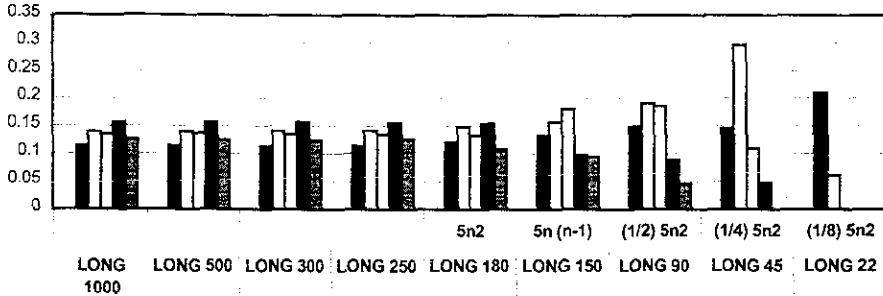
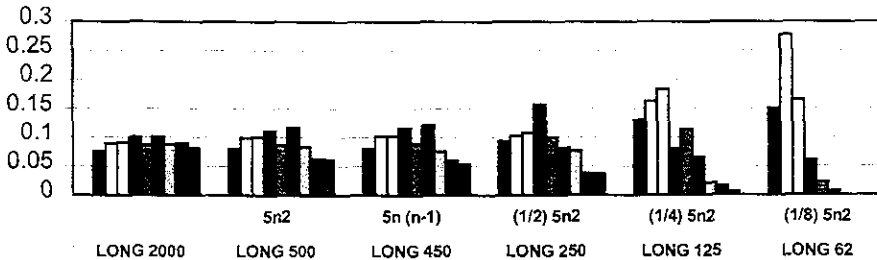


TABLA 16. VARIACIONES DE LA LONGITUD DEL CANAL PARA n = 10

	LONG 2000	LONG 500 $5n^2$	LONG 450 $5n(n-1)$	LONG 250 $(1/2)5n^2$	LONG 125 $(1/4)5n^2$	LONG 62 $(1/8)5n^2$
P(2) =	0.0753	0.0802	0.0802	0.0933	0.1294	0.1502
P(3) =	0.0886	0.0992	0.1019	0.1025	0.1626	0.2767
P(4) =	0.0906	0.0997	0.1026	0.1076	0.1834	0.1645
P(5) =	0.0998	0.1104	0.1161	0.1567	0.079	0.0593
P(6) =	0.0865	0.086	0.0901	0.1007	0.1139	0.0223
P(7) =	0.1006	0.1159	0.121	0.0816	0.0648	0.0059
P(8) =	0.0882	0.0832	0.0755	0.0759	0.0207	0
P(9) =	0.0893	0.0633	0.06	0.0378	0.0151	0
P(10) =	0.0812	0.062	0.0537	0.0365	0.0063	0

Gráfica 9.

Varaciones de longitud para n = 10





También se estableció una comparación entre los valores de  $P(n)$  obtenidos para cada caso en forma analítica y los obtenidos por medio de la simulación (ver tabla 11). Al observar los porcentajes de error que existen entre ellos para los  $n$ -meros de mayor tamaño, se puede observar que éstos se ubican entre 0.01% y 0.12%. De donde se puede inferir que al utilizar como longitud mínima  $5n^2$ , se obtiene al menos el 99 % de los  $n$ -meros de mayor tamaño posibles de producir.

Esto indica que no existe necesidad de buscar la mejor longitud para la producción de polímeros porque con la longitud mínima se produce el 99% de los polímeros posibles de formar.

#### ▪ DISMINUCIÓN DE LA LONGITUD DEL CANAL

Además de haber visto el comportamiento de la producción cuando se trabajaba con longitudes mayores a la mínima, también se observó ésta al utilizar canales de longitudes menores a la mínima.

Lo anterior se realizó para determinar cuál es la longitud más pequeña con la que se puede trabajar y obtener aún buenos porcentajes de producción de polímeros grandes. Para  $n = 50$  se observa que de las longitudes propuestas, la más pequeña que se puede utilizar y obtener todavía una producción de 50-meros menor en un 1.37% a la obtenida con  $5n^2$ , es la de  $1/8 \cdot 5n^2$ . Para el caso de  $n = 100$ , también es esta longitud la que se puede utilizar, en este caso la producción del porcentaje de 100-meros que se obtuvo con  $5n^2$ , disminuye en 0.65%. De esto se puede inferir que el proceso de polimerización se puede llevar a cabo con buenos resultados en la producción de polímeros de dominios grandes utilizando una longitud incluso 7 veces menor a la mínima.

TABLA 17. VARIACIONES DE LONGITUDES DEL CANAL PARA  $n = 50$

NUMREP	$Z = 0.25$							
	10000	10000	2000	2000	2000	2000	10000	10000
	LONG 12500 $5n^2$	LONG 12250 $5n(n-1)$	LONG 6250 $(1/2) 5n^2$	LONG 3125 $(1/4) 5n^2$	LONG 1562 $(1/8) 5n^2$	LONG 781 $(1/16) 5n^2$	LONG 390 $(1/32) 5n^2$	LONG 195 $(1/64) 5n^2$
P(2) =	0.0182	0.0183	0.021	0.0243	0.0307	0.0405	0.0609	0.0943
P(3) =	0.0189	0.0188	0.0193	0.0209	0.0249	0.0348	0.0608	0.1134
P(4) =	0.0202	0.0202	0.0216	0.0233	0.0282	0.0382	0.0656	0.0997
P(5) =	0.0212	0.0209	0.0219	0.0246	0.0321	0.0441	0.099	0.1041
P(6) =	0.021	0.0194	0.0212	0.0249	0.028	0.041	0.0722	0.0719
P(7) =	0.0213	0.0215	0.0237	0.0266	0.0335	0.0542	0.0845	0.0614
P(8) =	0.0194	0.0208	0.0224	0.0239	0.0326	0.0467	0.0765	0.0411
P(9) =	0.0214	0.0213	0.0217	0.0266	0.0351	0.0608	0.066	0.0329
P(10) =	0.02	0.0201	0.0219	0.0252	0.0338	0.0505	0.0696	0.0215
P(11) =	0.023	0.0216	0.0234	0.029	0.0443	0.0418	0.0566	0.0124
P(12) =	0.0204	0.0211	0.0227	0.0271	0.0303	0.06	0.0486	0.0097
P(13) =	0.0212	0.0214	0.0261	0.0284	0.0405	0.0438	0.0404	0.0067
P(14) =	0.0199	0.0225	0.0218	0.0289	0.0317	0.044	0.039	0.0035
P(15) =	0.0202	0.0223	0.0233	0.0286	0.0337	0.0392	0.0267	0.0013

P(20) =	0.0219	0.0203	0.0213	0.0242	0.0258	0.0269	0.0074	0
P(21) =	0.0223	0.0221	0.0238	0.0253	0.0283	0.0231	0.0058	0
P(22) =	0.0209	0.0206	0.0229	0.0279	0.0279	0.0231	0.0036	0
P(23) =	0.0211	0.0231	0.0277	0.0235	0.0258	0.0166	0.0023	0
P(24) =	0.0204	0.0204	0.0204	0.0239	0.0255	0.0157	0.0019	0
P(25) =	0.0214	0.0221	0.025	0.0219	0.0246	0.0122	0.0012	0
P(26) =	0.0206	0.0207	0.0203	0.0237	0.0208	0.0107	0.001	0
P(27) =	0.0198	0.0199	0.021	0.0241	0.0195	0.011	0.0006	0
P(28) =	0.0192	0.0208	0.0209	0.0204	0.0188	0.0082	0.0001	0
P(29) =	0.0234	0.0215	0.0208	0.021	0.0173	0.0064	0.0002	0
P(30) =	0.0185	0.0203	0.0196	0.0191	0.0159	0.006	0	0
P(31) =	0.0205	0.0215	0.0199	0.0198	0.0141	0.0046	0	0
P(32) =	0.021	0.0175	0.0194	0.0179	0.0142	0.0038	0.0001	0
P(33) =	0.0199	0.0226	0.019	0.0168	0.0117	0.0023	0.0001	0
P(34) =	0.0179	0.0174	0.0203	0.0171	0.0097	0.0024	0	0
P(35) =	0.0198	0.0203	0.0168	0.0175	0.0085	0.0016	0	0
P(36) =	0.02	0.0202	0.0179	0.0156	0.0096	0.002	0	0
P(37) =	0.0197	0.0189	0.0145	0.0127	0.008	0.0011	0	0
P(38) =	0.0185	0.0194	0.0163	0.0143	0.0089	0.0008	0	0
P(39) =	0.0175	0.0198	0.0164	0.0115	0.0066	0.0009	0	0
P(40) =	0.017	0.0177	0.0159	0.0114	0.0054	0.0004	0	0
P(41) =	0.019	0.0166	0.0155	0.0114	0.0039	0.0003	0	0
P(42) =	0.0165	0.0179	0.0156	0.0104	0.0029	0.0003	0	0
P(43) =	0.0177	0.0151	0.0154	0.0096	0.0043	0.0001	0	0
P(44) =	0.0168	0.0172	0.0154	0.0084	0.0028	0.0002	0	0
P(45) =	0.0174	0.0147	0.0143	0.0066	0.0025	0	0	0
P(46) =	0.017	0.0144	0.0136	0.0075	0.0013	0	0	0
P(47) =	0.0167	0.0149	0.0105	0.0072	0.0017	0	0	0
P(48) =	0.0156	0.0166	0.0117	0.0061	0.0009	0	0	0
P(49) =	0.0137	0.0123	0.0102	0.0047	0.0004	0	0	0
P(50) =	0.0143	0.014	0.0079	0.0041	0.0006	0	0	0

Gráfica 10.

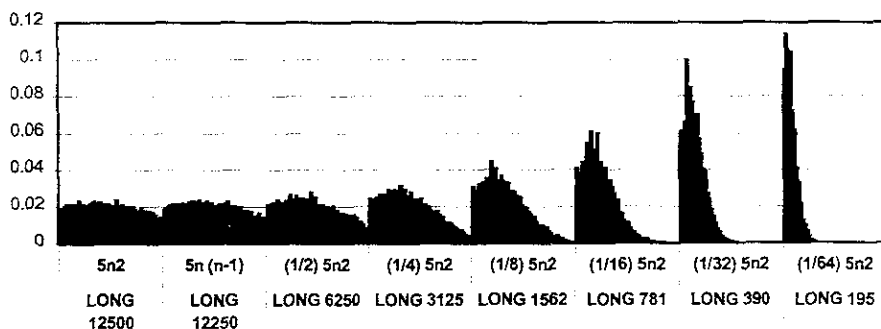
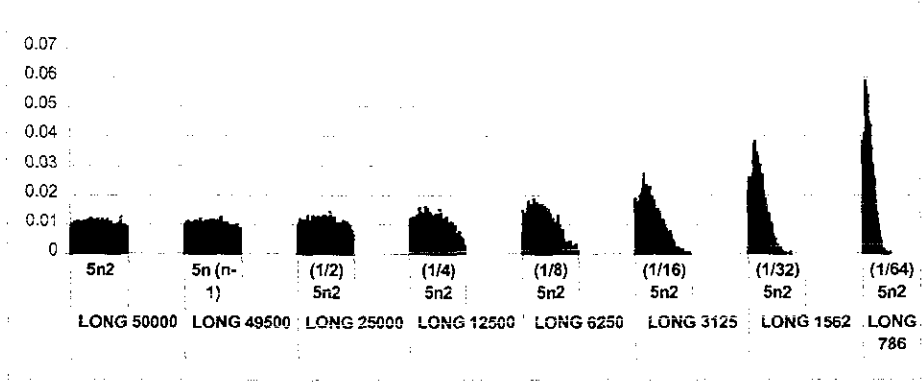
Variaciones de longitud para  $n = 50$ 

TABLA 18. VARIACIONES DE LONGITUDES DEL CANAL PARA  $n = 100$ 

NUMREP	$Z = 0.25$							
	10000 LONG 50000 $5n^2$	10000 LONG 49500 $5n(n-1)$	2000 LONG 25000 $(1/2)5n^2$	2000 LONG 12500 $(1/4)5n^2$	2000 LONG 6250 $(1/8)5n^2$	2000 LONG 3125 $(1/16)5n^2$	2000 LONG 1562 $(1/32)5n^2$	2000 LONG 786 $(1/64)5n^2$
	P(2) =	0.0096	0.0097	0.0098	0.0117	0.0145	0.0188	0.0259
P(3) =	0.0092	0.0094	0.0093	0.0094	0.0098	0.011	0.017	0.0306
P(4) =	0.0102	0.0105	0.0107	0.0113	0.0127	0.016	0.0205	0.0328
P(5) =	0.0102	0.0105	0.0119	0.0105	0.0134	0.0148	0.0237	0.0408
P(6) =	0.01	0.0105	0.0102	0.0122	0.012	0.0157	0.0211	0.0382
P(7) =	0.0103	0.0109	0.0109	0.0121	0.0135	0.0175	0.0256	0.0588
P(8) =	0.0106	0.0103	0.0101	0.0121	0.0125	0.0166	0.0256	0.0476
P(9) =	0.0098	0.0103	0.0113	0.0121	0.0116	0.0169	0.027	0.0565
P(10) =	0.0099	0.0104	0.0108	0.0121	0.0132	0.0172	0.0281	0.0495
P(11) =	0.0101	0.0102	0.0109	0.0115	0.0152	0.0197	0.037	0.0476
P(12) =	0.0101	0.0104	0.0104	0.011	0.0134	0.0201	0.0241	0.054
P(13) =	0.011	0.0104	0.0111	0.0127	0.0177	0.019	0.0382	0.0447
P(14) =	0.0107	0.0101	0.0107	0.0125	0.0133	0.0208	0.0287	0.0442
P(15) =	0.01	0.01	0.0103	0.0116	0.0152	0.0221	0.0318	0.041
P(16) =	0.0101	0.0102	0.0096	0.0115	0.0154	0.0191	0.0343	0.0436
P(17) =	0.0106	0.0106	0.0113	0.0134	0.0166	0.0275	0.0283	0.0367
P(18) =	0.0095	0.0099	0.0116	0.0128	0.014	0.0185	0.0331	0.0357
P(19) =	0.0104	0.0107	0.0131	0.0155	0.0166	0.0224	0.0318	0.0304
P(20) =	0.0102	0.011	0.0109	0.0125	0.0147	0.0191	0.0251	0.0263
P(21) =	0.01	0.0108	0.0106	0.0112	0.0164	0.0195	0.0301	0.0264
P(22) =	0.0103	0.0107	0.0098	0.0139	0.0153	0.0233	0.0264	0.0253
P(23) =	0.0106	0.0108	0.0104	0.0133	0.0185	0.0216	0.0254	0.0212
P(24) =	0.0108	0.0098	0.0096	0.01	0.0169	0.0226	0.0227	0.0181
P(25) =	0.0097	0.0106	0.0095	0.0134	0.0171	0.0226	0.027	0.0158
P(26) =	0.0106	0.0102	0.011	0.0117	0.013	0.0174	0.027	0.0143
P(27) =	0.0104	0.0109	0.0128	0.0127	0.0153	0.0193	0.0212	0.0116
P(28) =	0.0109	0.0111	0.0095	0.0108	0.0169	0.0224	0.0196	0.0091
P(29) =	0.0112	0.0121	0.0106	0.0133	0.0173	0.0187	0.0203	0.008
P(30) =	0.011	0.0099	0.0113	0.0159	0.0167	0.0174	0.0177	0.0072
P(31) =	0.0102	0.0103	0.0112	0.0141	0.0155	0.0181	0.0183	0.0051
P(32) =	0.0111	0.0106	0.0123	0.0107	0.0163	0.0195	0.0187	0.0042
P(33) =	0.0108	0.01	0.0109	0.0152	0.013	0.0163	0.0163	0.0043
P(34) =	0.0121	0.01	0.0092	0.0131	0.0155	0.0175	0.0161	0.0039
P(35) =	0.0098	0.0096	0.0107	0.0122	0.0165	0.018	0.0137	0.0019
P(36) =	0.0103	0.0107	0.0083	0.013	0.0115	0.0158	0.0137	0.0014
P(37) =	0.0114	0.0108	0.0105	0.0128	0.0159	0.0161	0.0126	0.0007
P(38) =	0.0106	0.0101	0.0125	0.0139	0.0167	0.0137	0.0124	0.0015
P(39) =	0.0107	0.0111	0.0103	0.0099	0.014	0.0148	0.0099	0.0008
P(40) =	0.0109	0.0112	0.0102	0.0114	0.0118	0.0144	0.0104	0.0002
P(41) =	0.0111	0.0091	0.0113	0.0129	0.0125	0.0141	0.008	0.0004
P(42) =	0.0096	0.0105	0.0109	0.0126	0.016	0.0151	0.0099	0.0004
P(43) =	0.0104	0.0103	0.0114	0.0125	0.011	0.0114	0.0071	0.0004
P(44) =	0.0099	0.011	0.0103	0.0117	0.0132	0.0123	0.0064	0.0002
P(45) =	0.0106	0.0096	0.0124	0.0124	0.0126	0.0142	0.0056	0
P(46) =	0.0116	0.0104	0.0099	0.0092	0.0152	0.0104	0.0044	0
P(47) =	0.0102	0.0114	0.0127	0.0117	0.0129	0.0071	0.0045	0.0002
P(48) =	0.0108	0.0094	0.0127	0.0132	0.0142	0.0115	0.0048	0
P(49) =	0.0094	0.0106	0.012	0.0103	0.0149	0.0115	0.0037	0.0002
P(50) =	0.0098	0.0105	0.0127	0.0132	0.012	0.0093	0.0027	0
P(51) =	0.0095	0.0095	0.0115	0.0115	0.0133	0.011	0.002	0
P(52) =	0.0106	0.0095	0.0099	0.0101	0.0114	0.0091	0.0029	0

P(53) =	0.0111	0.0114	0.0074	0.0114	0.0095	0.0095	0.0013	0
P(54) =	0.0104	0.011	0.01	0.0062	0.0121	0.0073	0.0022	0
P(55) =	0.1118	0.0107	0.0096	0.0113	0.0115	0.0085	0.0016	0
P(56) =	0.0091	0.0109	0.0123	0.0151	0.0087	0.0056	0.0014	0
P(57) =	0.0108	0.0112	0.0097	0.0094	0.0094	0.0043	0.0003	0
P(58) =	0.0097	0.0107	0.0113	0.011	0.0102	0.007	0.0017	0
P(59) =	0.0099	0.0101	0.0142	0.01	0.0071	0.0053	0.0009	0
P(60) =	0.0088	0.0103	0.0114	0.0096	0.0099	0.0054	0.0003	0
P(61) =	0.0112	0.0098	0.0085	0.0119	0.0064	0.0058	0.0006	0
P(62) =	0.0097	0.0109	0.0121	0.0099	0.0071	0.0068	0.0003	0
P(63) =	0.0093	0.0093	0.0098	0.0091	0.0094	0.0076	0.0003	0
P(64) =	0.0114	0.0099	0.009	0.0064	0.0128	0.0061	0.0003	0
P(65) =	0.0095	0.0125	0.0098	0.0071	0.0058	0.0046	0	0
P(66) =	0.0104	0.0095	0.0125	0.0125	0.0073	0.002	0	0
P(67) =	0.0094	0.0102	0.0077	0.009	0.008	0.0044	0.0003	0
P(68) =	0.0087	0.0095	0.0092	0.0095	0.0095	0.0027	0	0
P(69) =	0.0099	0.0095	0.0069	0.0093	0.0079	0.0031	0	0
P(70) =	0.01	0.0102	0.0102	0.0084	0.0081	0.0035	0	0
P(71) =	0.0107	0.0099	0.0078	0.0106	0.0053	0.0014	0	0
P(72) =	0.0094	0.0092	0.0104	0.0065	0.0068	0.0018	0	0
P(73) =	0.0092	0.0099	0.0091	0.0102	0.008	0.0018	0	0
P(74) =	0.0096	0.01	0.007	0.0107	0.0052	0.0019	0	0
P(75) =	0.0099	0.0096	0.0082	0.0075	0.0045	0.0015	0.0004	0
P(76) =	0.0081	0.0104	0.0057	0.0106	0.0034	0.0019	0	0
P(77) =	0.0075	0.0095	0.0104	0.0054	0.0035	0.0012	0	0
P(78) =	0.009	0.0094	0.0094	0.0086	0.0023	0.0012	0	0
P(79) =	0.0096	0.009	0.0095	0.0055	0.0036	0.0015	0	0
P(80) =	0.0086	0.0085	0.008	0.0072	0.0024	0.0012	0	0
P(81) =	0.0083	0.0081	0.0081	0.0053	0.0032	0.0016	0	0
P(82) =	0.009	0.0087	0.0111	0.0094	0.0033	0	0	0
P(83) =	0.0085	0.0079	0.0066	0.0062	0.0017	0.0008	0	0
P(84) =	0.0102	0.0093	0.0097	0.0063	0.0038	0	0	0
P(85) =	0.0084	0.0089	0.0064	0.006	0.0021	0.0013	0	0
P(86) =	0.0093	0.0094	0.0108	0.0065	0.0009	0.0004	0	0
P(87) =	0.0084	0.0084	0.0074	0.0065	0.0039	0.0004	0	0
P(88) =	0.0123	0.0095	0.0101	0.0035	0.0009	0.0004	0	0
P(89) =	0.0095	0.0086	0.0107	0.004	0.0018	0	0	0
P(90) =	0.0091	0.0078	0.0077	0.0072	0.0022	0	0	0
P(91) =	0.0081	0.0085	0.01	0.0046	0.0023	0	0	0
P(92) =	0.0086	0.0086	0.0064	0.0055	0.0014	0.0005	0	0
P(93) =	0.0092	0.0097	0.006	0.0037	0.0023	0.0005	0	0
P(94) =	0.0084	0.0074	0.0094	0.0019	0.0009	0	0	0
P(95) =	0.0088	0.0072	0.0047	0.0052	0.0019	0	0	0
P(96) =	0.0091	0.0085	0.0082	0.0029	0.0005	0.0005	0	0
P(97) =	0.009	0.0081	0.0063	0.0044	0.0029	0.0005	0	0
P(98) =	0.0074	0.0075	0.0078	0.0025	0.0015	0	0	0
P(99) =	0.009	0.0086	0.0049	0.0025	0.001	0	0	0
P(100) =	0.0075	0.0074	0.0065	0.0025	0.001	0	0	0

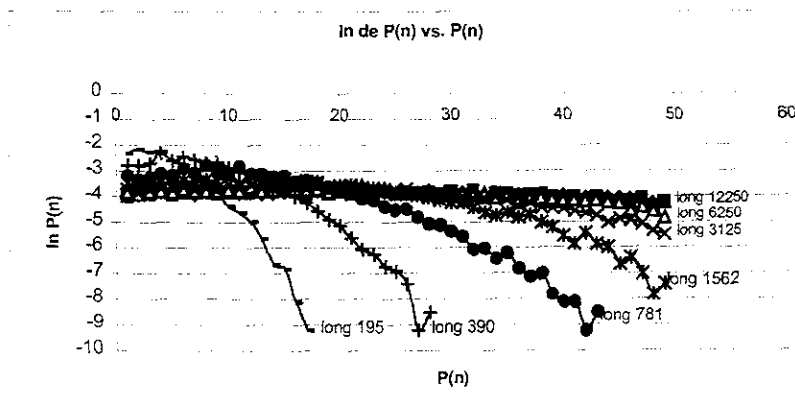
Gráfica 11.

Variaciones de longitud para  $n = 100$ 

En las gráficas 8 – 11 se observa cómo al disminuir la longitud del canal, la curva de la distribución de probabilidad de formación de  $n$ -meros, parece ser de la forma  $f(x) = a \times e^{-bx}$ , lo cual se puede observar muy claramente a partir de  $1/16 5n^2$ . Para poder determinar si las curvas decrecen en forma exponencial, como sería el caso si es una función del tipo  $f(x) = a \times e^{-bx}$ , se hizo el siguiente análisis.

Se graficaron los  $\ln$  de  $P(n)$  vs.  $P(n)$  para observar el comportamiento de las pendientes para cada longitud. En la gráfica 12 se puede ver que las pendientes más pronunciadas son las de las longitudes menores, lo cual es congruente con la disminución en la formación de  $n$ -meros de dominios grande si la longitud del canal es menor que la mínima, porque el proceso de polimerización no ha concluido aún, cuando los  $n$ -meros ya han alcanzado el final del canal. Además se observa que las curvas en la parte final se comportan como una recta.

Gráfica 12



Se procede a calcular los valores de las pendientes ( $m$ ) para cada longitud y se determinaron los valores de  $b$  en la expresión:  $P(n) = m n e^{-bn}$  ya que  $\ln P(n) = \ln mn - bn$ .

Dado que  $y = \log_L N$  y  $N = L^y$ , tenemos que  $\alpha = \log_L (m / b)$ , donde  $L =$  longitud del canal, se procede a determinar  $\alpha$ .

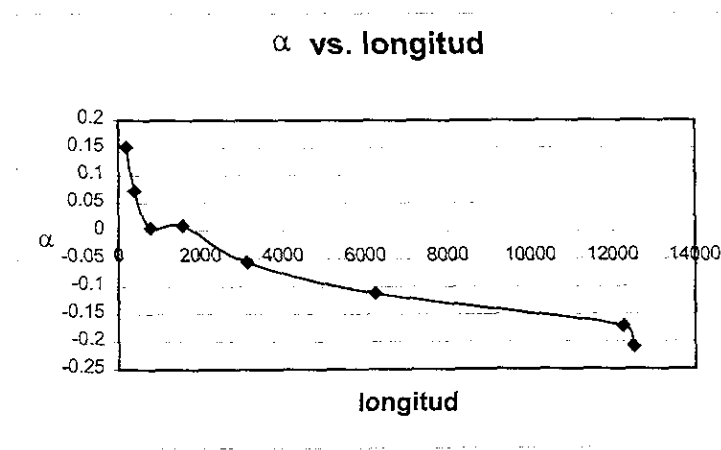
longitud	pendiente ( $m$ )	$b$	$m / b$	$\text{LOG}_L(m / b)$ ( $\alpha$ )
12500	-0.015	-0.1085	0.13824885	-0.20975283
12250	-0.0209	-0.1053	0.19848053	-0.1717854
6250	-0.0354	-0.0948	0.37341772	-0.11270248
3125	-0.0566	-0.0886	0.63882619	-0.05568688
1562	-0.1025	-0.0952	1.07668067	0.010047
781	-0.1296	-0.1253	1.03431764	0.00506592
390	-0.2529	-0.1643	1.53925746	0.07229124
195	-0.5024	-0.2251	2.23189693	0.15225715

Al graficar  $\alpha$  contra las longitudes se observa que no existe un solo valor para  $\alpha$ , existen dos. Lo cual hace pensar más bien en un decaimiento de las curvas de distribución del tipo:

$$P(n) = \alpha_1 L^{-\alpha_1(L)} + \alpha_2 L^{-\alpha_2(L)}$$

En otras palabras, el decaimiento de la formación de los n-meros cuando la longitud disminuye no es totalmente exponencial.

Gráfica 13



Donde los valores para  $\alpha$  se muestran a continuación.

Pendiente 1 ( $\alpha_1$ ) = -1.6868E-05  
(LONG 12500 – 1562)  
Pendiente 2 ( $\alpha_2$ ) = -0.00023967  
(LONG 781 – 195)

• **REPRODUCCIÓN DEL FENÓMENO FÍSICO**

Los resultados que se analizarán fueron generados con la longitud del canal mínima ( $5n^2$ ) y con distribución equitativa de monómeros de carga 2 y 1, es decir, con  $Z = 0.5$ .

De la Tabla 19 se deduce que la simulación no sólo reprodujo el fenómeno deseado, sino que lo hizo con un porcentaje de error no mayor a 0.14. El mismo porcentaje de error máximo obtenido al comparar los valores de  $Z$  calculados y los obtenidos de la simulación. En este caso también se estableció la comparación entre valores calculados y de la simulación pero para las probabilidades de formación de cada  $n$ -mero. Sólo se establece entre  $n = 2, 3, 4, 5$  y 6 porque sólo se hicieron cálculos analíticos hasta  $n = 6$ . La razón de esto es que (ver apéndice: Cálculos) para cada caso se tienen  $2^n$  posibles combinaciones y para cada una de ellas se determina el tamaño del  $n$ -mero(s) que se forma(n). Tan solo para  $n = 6$ , se analizaron 64 combinaciones. A pesar de que la comparación se estableció sólo desde  $n = 2$  hasta  $n = 6$ , se tiene suficientes resultados que confirman que la simulación reprodujo con gran exactitud el fenómeno planteado por el modelo 2.

**TABLA 19. COMPARACIÓN DE RESULTADOS ANALÍTICOS  
Y DE LA SIMULACIÓN PARA  $Z = 0.25$**

	TEÓRICO	SIMULACIÓN	DESVIACIÓN	% DE ERROR
<b>n = 2</b>				
P(1) =	0.75	0.75	0	0
P(2) =	0.25	0.249	0.001	0.1
<b>n = 3</b>				
P(1) =	0.5833	0.5836	-0.0003	0.03
P(2) =	0.1666	0.1676	-0.001	0.1
P(3) =	0.25	0.2488	0.0012	0.12
<b>n = 4</b>				
P(1) =	0.46875	0.4678	0.00095	0.095
P(2) =	0.15625	0.1558	0.00045	0.045
P(3) =	0.1875	0.1878	-0.0003	0.03
P(4) =	0.1875	0.1887	-0.0012	0.12
<b>n = 5</b>				
P(1) =	0.3875	0.388	-0.0005	0.05
P(2) =	0.125	0.1253	-0.0003	0.03
P(3) =	0.15	0.1488	0.0012	0.12
P(4) =	0.15	0.1514	-0.0014	0.14
P(5) =	0.1875	0.1865	0.001	0.1
<b>n = 6</b>				
P(1) =	0.3281	0.3282	-0.0001	0.01
P(2) =	0.1146	0.1146	0	0
P(3) =	0.1406	0.1402	0.0004	0.04
P(4) =	0.1354	0.1356	-0.0002	0.02
P(5) =	0.1562	0.1564	-0.0002	0.02
P(6) =	0.125	0.1251	-0.0001	0.01

## • EFICIENCIA DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN

En la tabla 20 se muestra un resumen de las probabilidades de formación,  $P(n)$ 's, para  $n = 2$  hasta  $n = 6$ . Los tamaños de los  $n$ -meros obtenidos hasta este punto, sin embargo, no son suficientemente grandes como para inferir algo sobre el proceso de polimerización. Por ello y una vez que se observó que los valores obtenidos de la simulación coincidían con un bajo porcentaje de error con los calculados analíticamente, se decidió obtener resultados para los casos de  $n = 10, 11, 50$  y  $100$ . Estos resultados se pueden observar en la tabla 21 para  $n = 10$  y  $11$  y en las tablas 17 y 18 en la longitud  $5n^2$  para  $n = 50$  y  $100$ .

**TABLA 20. RESULTADOS ANALÍTICOS DEL PORCENTAJE DE  $n$ -MEROS EN MASA**

	CASO $n = 2$	CASO $n = 3$	CASO $n = 4$	CASO $n = 5$	CASO $n = 6$
$P(1) =$	0.75	0.5833	0.4687	0.3875	0.3281
$P(2) =$	0.25	0.1666	0.1562	0.125	0.1146
$P(3) =$		0.25	0.1875	0.15	0.1406
$P(4) =$			0.1875	0.15	0.1354
$P(5) =$				0.1875	0.1562
$P(6) =$					0.125

Dado que la probabilidad de formación alcanza un valor máximo de 1, se pueden utilizar estos valores como porcentajes de formación de  $n$ -meros de tamaño  $n$ , al multiplicar el valor de  $P(n)$  por 100.

De la tabla 20, 21 y gráfica 12 se observa la evolución en aumento en la formación de  $n$ -meros desde  $n = 2$  hasta  $n = 11$ . Esto coincide con la disminución en  $P(1)$ , es decir, la probabilidad de que no se formen  $n$ -meros  $\geq$  que 2, ya que  $P(1)$  equivale al porcentaje de monómeros que quedaron sin reaccionar.

**TABLA 21. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN PARA  $n = 10$  y  $n = 11$**

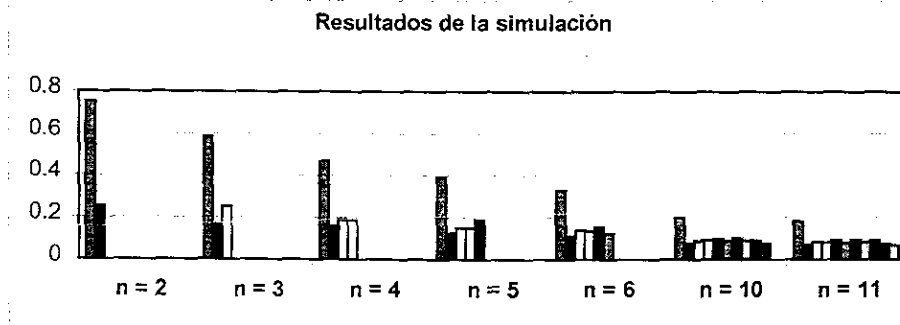
	$n = 10$				
	LONG 2000	NUMREP 200000	NUMREP 300000	NUMREP 400000	PROMEDIO LONG 2000
$P(1) =$	0.1988	0.2003	0.1998	0.1996	0.1996
$P(2) =$	0.0756	0.0752	0.0751	0.0753	0.0753
$P(3) =$	0.0884	0.0888	0.0886	0.0886	0.0886
$P(4) =$	0.0905	0.0905	0.0908	0.0906	0.0906
$P(5) =$	0.1001	0.0998	0.0995	0.0998	0.0998
$P(6) =$	0.0866	0.0867	0.0864	0.0865	0.0865
$P(7) =$	0.1008	0.1008	0.1003	0.1006	0.1006
$P(8) =$	0.0875	0.0888	0.0885	0.0882	0.0882
$P(9) =$	0.09	0.0881	0.0899	0.0893	0.0893
$P(10) =$	0.0815	0.081	0.0811	0.0812	0.0812



$n = 11$

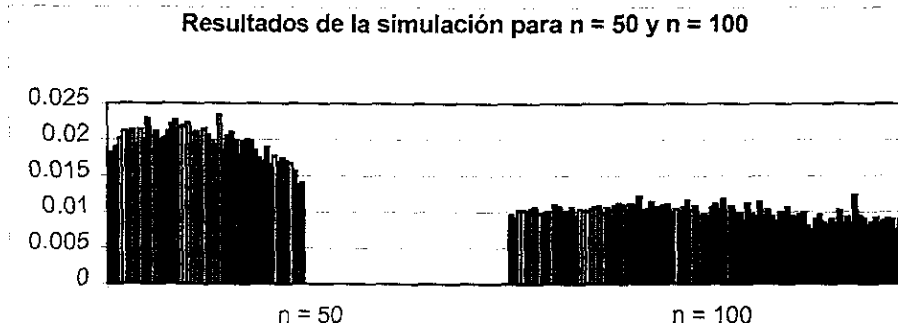
LONG 2000	NUMREP 200000	NUMREP 300000	NUMREP 400000	PROMEDIO LONG 2000
P(1) =	0.1812	0.1821	0.1819	0.1817
P(2) =	0.0702	0.071	0.0704	0.0705
P(3) =	0.0828	0.0826	0.0825	0.0826
P(4) =	0.0829	0.083	0.0833	0.083
P(5) =	0.0926	0.0914	0.0919	0.0919
P(6) =	0.08	0.0807	0.0802	0.0803
P(7) =	0.0935	0.0934	0.0935	0.0934
P(8) =	0.0851	0.0854	0.085	0.0851
P(9) =	0.0905	0.0907	0.0903	0.0905
P(10) =	0.0741	0.0727	0.0738	0.0735
P(11) =	0.067	0.0669	0.0671	0.067

Gráfica 14.



En la gráfica 15 se observa que para dominios grandes ( $n = 100$ ), la producción de  $n$ -meros no decae como se vio en el modelo 1. La tendencia es a aplanarse, esto indica que la producción de polímeros grandes, mas bien, se va haciendo constante con un ligero descenso al final.

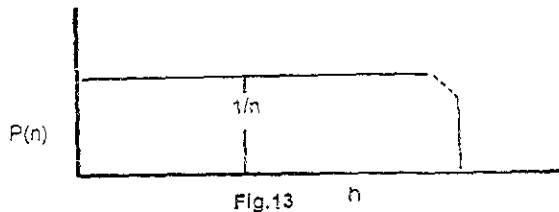
Gráfica 15.



Al evaluar la eficiencia del proceso con diferentes longitudes del canal, se estableció que el proceso realizado con la longitud mínima del canal ofrece la formación del 99% de los  $n$ -meros de mayor tamaño posibles de obtener (aquellos que surgen de las combinaciones en las que todos los monómeros iniciales chocan). La razón de tan alta producción de este modelo radica en la forma ordenada en que los monómeros aparecen sobre la superficie del canal: éstos entran uno tras otro luego de un intervalo de tiempo, de esta forma se asegura el choque de todos los monómeros que satisfacen la condición de choque del modelo, además, las pérdidas en la producción debido a factores como la intervención del agua, altas temperaturas, pH, choques aleatorios en un espacio de tres dimensiones o reacciones laterales, se evitan por el escenario que plantea el modelo.

El área bajo la curva de estas distribuciones (gráficas 14 y 15) está dada por  $1/n$ . Para los casos donde  $n$  es grande, la formación de  $n$ -meros de todos los tamaños desde  $n = 2$  hasta  $n$  del mayor tamaño, es constante. Estos valores constantes están dados por la expresión  $1/n$  que representa el valor promedio de probabilidad de formación para los  $n$ -meros (ver tabla 22). El valor promedio de las  $P(n)$ 's se obtiene al sumar todas y dividir este resultado entre el número de ellas, esto da:  $1/n$ . Al multiplicar estos valores por 100, se obtiene el porcentaje de formación promedio de los  $n$ -meros.

Se observa que para cada caso de  $n$ , el valor promedio ( $1/n$ ) es constante y ligeramente más grande que la  $P(n)$  mayor. De manera que en general se tiene el siguiente comportamiento:



Donde la pendiente hasta  $P(n)$ , es decir,  $1/n - P(n)$  es cada vez menor conforme aumenta el tamaño de  $n$  (ver tabla 22). La tendencia es a aplanarse, es decir, a que  $1/n = P(n)$ . Las proporciones de monómeros para cada caso ( $P(1)$ ) están dadas por  $2/n$ .

TABLA 22. PROMEDIO DE  $n P(n)$  PARA LOS  $n$ -MEROS

$n$	$P(n)$	$1/n$	$P(n) / (1/n)$	$1/n - P(n)$
2	0.25	0.5	0.5	0.25
3	0.25	0.33	0.75	0.08
4	0.1875	0.25	0.75	0.06
5	0.1875	0.2	0.93	0.012
6	0.125	0.16	0.75	0.035
10	0.0762	0.1	0.762	0.023
11	0.0671	0.09	0.74	0.023
50	0.014	0.02	0.7	0.006
100	0.0074	0.01	0.74	0.0026

PROMEDIO  
DE  $n P(n) =$  ~ 0.75  
 $P(n) = 0.75 / n$

Como ya se mencionó al multiplicar  $1/n$  por 100 se obtiene el porcentaje de formación promedio de los  $n$ -meros. Así para  $n = 100$ , el porcentaje de formación promedio de cada  $n$ -mero (desde  $n = 1$  hasta  $n = 100$ ) es de 1%. A primera vista este resultado parece ser muy bajo y poco satisfactorio en términos de porcentajes de rendimiento de la síntesis, sin embargo, si tomamos los  $n$ -meros de mayor tamaño, por ejemplo, desde  $n = 90$  hasta  $n = 100$ , se obtiene un 10% de rendimiento en cuanto a polímeros de dominios grandes. Y si tomamos los  $n$ -meros desde  $n = 50$  hasta  $n = 100$  ya se tiene un 50% de rendimiento en el proceso de polimerización. Además no se debe perder de vista que los monómeros en este modelo son radicales libres, los cuales pueden estar compuestos de más de un átomo (ver en antecedentes: tabla 5) y de diferentes tipos de átomos. De aquí que al tener un  $n$ -mero de tamaño 50, en realidad se tiene un polímero que tiene como mínimo 50 átomos, lo cual hace posible que el grado de complejidad del polímero formado pueda ser alto.

**TABLA 23. COMPARACIÓN DE LA SIMULACIÓN PARA  $P(n)$  Y LOS OBTENIDOS POR  $P(n) = 0.75/n$**

$n$	$P(n)$	$0.75/n$	DESVIACIÓN	% DE ERROR
2	0.25	0.375	0.125	12.5
3	0.25	0.25	0	0
4	0.1875	0.1875	0	0
5	0.1875	0.15	-0.0375	3.75
6	0.125	0.125	0	0
10	0.076	0.075	-0.001	0.1
11	0.0671	0.068	0.0009	0.09
50	0.014	0.015	0.001	0.1
100	0.0074	0.0075	0.0001	0.01

Si se toman sólo los valores máximos de  $P(n)$  para cada  $n$  de la tabla 22, y se dividen entre el área, se obtiene la siguiente relación:  $n P(n) = 0.75$ , en promedio.

Al despejar  $P(n)$  de la anterior relación se obtiene que  $P(n) = 0.75/n$ . En la tabla 23 se observan los resultados de la aplicación de esta relación a cada caso. También se estableció una comparación entre los valores de la simulación para los  $P(n)$ 's y los que se obtienen de esta última ecuación. Con excepción del caso  $n = 2$ , la predicción de los valores con esta fórmula tienen un porcentaje de error aceptable, 4% para  $n < 6$ , como se puede observar en la tabla 23.

Al parecer al ir aumentando el tamaño de  $n$ , el porcentaje de error baja considerablemente. Dado que para este estudio el punto de interés es la formación de polímeros de dominios grandes, esta fórmula puede predecir con bajo porcentaje de error el porcentaje de formación del  $n$ -mero de mayor tamaño para cada caso de  $n$ . Así para el caso de  $n = 400$ , por ejemplo, la probabilidad de formación de un 400-mero es de  $0.75/400 = 0.0018$  y el porcentaje formación de éste es de 0.1875.

## EFEECTO DEL RUIDO EN EL MODELO

En la tabla 24 se observa cómo se ve afectada la formación de los n-meros de dominios grandes cuando en el modelo se incluye ruido dicotómico( ver Descripción del Modelo 2, sección 4.1: Otras Variaciones). El caso que se estudia es el de  $n = 25$ , con longitud mínima  $L_{25} = 5n^2 \approx 3125$ .

*Tabla 24. Efectos del ruido en el modelo*

% de ruido en el modelo	% de error con respecto al modelo sin ruido
50	2.07
40	1.75
20	1.25
10	0.67
6	0.5
4	0.31
2	0.21
0.2	0.13
0.02	0.04

De la tabla 24 se deduce que el ruido dicotómico no afecta significativamente la formación de los 25-meros, pues incluso cuando el porcentaje de ruido aplicado es del 50%, la producción de 25-meros difiere del caso sin ruido tan solo en un 2.07%, lo cual respalda de alguna manera los resultados que se obtuvieron para  $n = 50$  y  $100$  ya que para estos casos aún no se incluía ruido en el modelo. El efecto del ruido sobre el modelo produce porcentajes de error muy bajos con respecto al modelo original sin ruido. Así, los resultados que se obtendrían para estos casos con ruido sólo diferirían del modelo sin ruido en un 0.67% si se le aplica un 10% de ruido y el porcentaje de error con respecto al modelo sin ruido sería menor o igual que 0.5 si el porcentaje de ruido que se le aplicara fuera menor o igual a 6%.

Si se toma en cuenta que la temperatura en los granos de polvo interestelar es de aproximadamente 10K, se puede pensar que el ruido térmico que el modelo debería incluir debe ser muy pequeño (por la temperatura tan baja:  $-263^{\circ}\text{C}$ ), en este caso, el ruido de 0.02% sería razonable para el modelo en el medio interestelar y el porcentaje de error en este caso, al compararlo con el modelo sin ruido es tan solo de 0.04%.

También se podría pensar que si el porcentaje de ruido para este modelo en el medio interestelar es de 0.02%, un 50% de ruido podría representar el ruido debido a la temperatura ambiente en la Tierra (300K). Los resultados para este nivel de ruido térmico muestran (tabla 24, gráfica 15) que el modelo funcionaría bien a temperatura ambiente, i.e., que la formación de oligómeros de dominios grandes se llevaría a cabo de manera eficiente (la formación sólo diferiría del modelo en el medio interestelar en 2.07%) aún a temperatura ambiente.

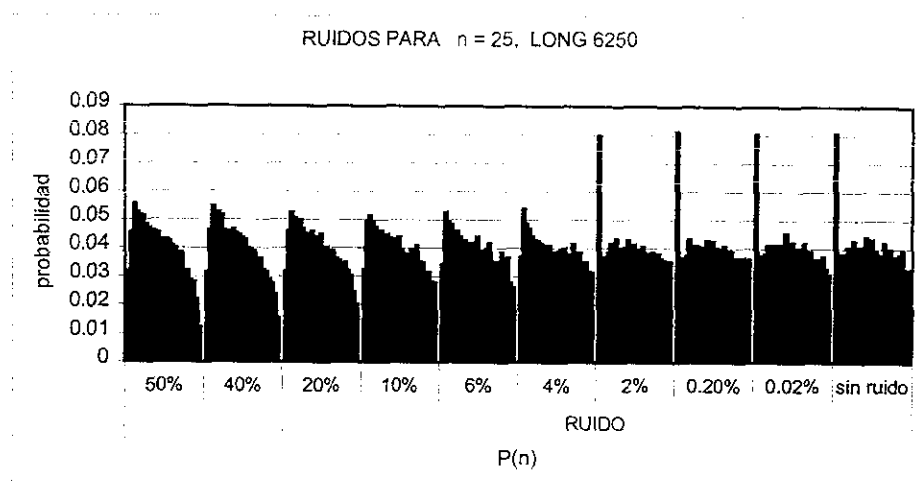
Sin embargo, hablar de una conexión directa del modelo 2 con ruido térmico del 50% o incluso mayor, con el momento del origen de la vida en la Tierra no resulta obvio, ya que en aquel momento las condiciones se complican por efectos de la presencia del agua (al derretirse los hielos del cometa), las altas temperaturas, etc.

En la siguiente gráfica (gráfica 16) se observa cómo afecta el ruido de diferentes valores la producción de n-meros. Las gráficas que se obtuvieron para valores menores al 2% son en promedio muy parecidas, mientras que las que se tienen para valores mayores o iguales al 4%

también lo son entre sí. Al parecer el umbral de cambio está entre estos dos porcentajes de ruido.

Debe tenerse en cuenta que este ruido también podría representar irregularidades en la superficie del canal.

Gráfica 16



### EFECTO DE LA CONTINUIDAD EN LA ALIMENTACIÓN DEL CANAL

Para estudiar los resultados del modelo si la fuente de alimentación (la resina) generara los monómeros no en pulsos largos, sino en forma continua se fija la longitud del canal en la longitud mínima para  $n = 50$ , i.e.,  $L_{50}=12500$ . A continuación se deja salir una cantidad de monómeros mayor a la ideal ( $n = 50$ ) para esta longitud. Esta alta población de monómeros sobre el canal es mucho mayor a  $n_L$  (en este caso, 50) y simula una generación continua de monómeros.

Se estudia el comportamiento del modelo para  $n = 100, 200$  y  $500$ . Los resultados (gráfica 16) muestran para los tres casos contemplados que existe una formación límite de  $n$ -meros de dominios grandes. En los tres casos este límite parece coincidir en la formación de  $n$ -meros de dominios alrededor de 100.

El porcentaje de formación de los 100-meros en cada caso es proporcional a la razón que existe entre la longitud del canal proporcionado  $L_{50}$  y la del ideal ( $L_{100}$ ,  $L_{200}$  y  $L_{500}$ ).

Así, el porcentaje de formación de 100-meros ( $P(100)$ ) para  $n = 100$  con  $L_{50}$  es la mitad de los 100-meros que se formarían con una longitud para  $n = 100$ , es decir:

$$P(100)_{L_{50}} = \frac{1}{2} P(100)_{L_{100}}$$

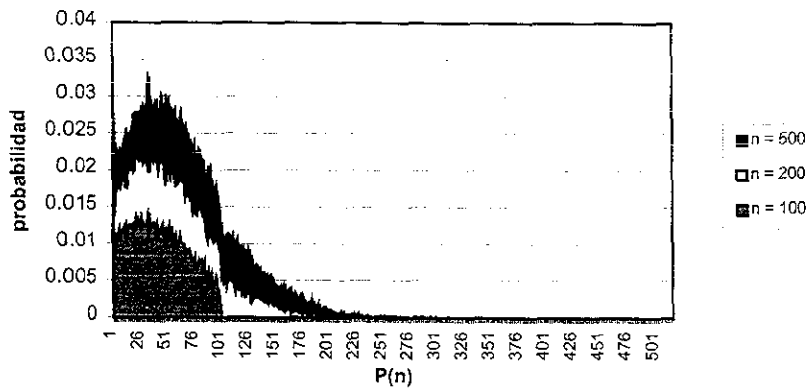
$$P(100)_{L_{50}} = \frac{1}{4} P(100)_{L_{200}}$$

$$P(100)_{L_{50}} = \frac{1}{8} P(100)_{L_{500}}$$

Esto indica que no importa que el modelo genere los monómeros utilizando pulsos largos o de manera continua, lo que determina la formación de los n-meros de mayor tamaño es que la longitud del canal sea al menos la mínima calculada ( $5n^2$ ) para cada caso.

Gráfica 17

$n = 100, 200, 500$  para  $LONG = 12500$



## 5. CONCLUSIONES

### 5.1 MODELO 1

- El modelo 1, que propone el espacio exterior como fuente de alimentación de monómeros, no logra producir n-meros de dominios grandes debido a la asignación al azar de las posiciones iniciales de los monómeros.

### 5.2 MODELO 2

- La secuencia de aparición de los monómeros cargados sobre el canal es un factor determinante en la formación de n-meros de dominios grandes en este modelo
- La mayor producción de polímeros se obtiene cuando las proporciones de distribución son equitativas, es decir, cuando  $p = q = 0.5$ , donde  $p$  = monómero con carga 1 y  $q$  = monómero con carga 2.
- Para la formación de n-meros grandes, el proceso de polimerización se puede llevar a cabo, obteniendo aún buenos resultados en la producción, al utilizar una longitud incluso 7 veces menor a la mínima.
- El proceso de polimerización planteado por el modelo logra la formación del 99% de los n-meros posibles de obtener. La longitud mínima del canal y óptima para obtener el 99% de los n-meros de mayor tamaño para cada caso de  $n$  posibles es  $5n^2$ .
- La probabilidad de formación de cualquier n-mero se puede predecir, en forma aproximada, con la siguiente expresión:  $P(n) = 0.75/n$ .
- La generación continua de monómeros no es factor determinante en la formación de n-meros grandes, sí lo es la longitud del canal.
- El uso de ruido dicotómico en el modelo no altera significativamente la formación de los n-meros de dominios mayores.
- El modelo sin ruido funciona prácticamente igual que con el ruido correspondiente a la temperatura de los granos de polvo interestelar.
- El modelo funciona en forma aceptable aún con un ruido térmico o causado por irregularidades de la superficie del canal de un 50%.

## 6. CONSIDERACIONES

Dado que el problema del Origen de la Vida es de gran complejidad, tan grande que es difícil llegar a un consenso con respecto a una sola hipótesis, este modelo no espera explicar exactamente cómo suceden los procesos de polimerización en el medio interestelar, más bien constituye una aportación para comprender cómo podrían suceder los posibles mecanismos que conducen a la formación de oligómeros de dominios grandes en meteoritos o en filamentos de hielo en el espacio interestelar utilizando máquinas moleculares (20,21). Además no podemos saber con exactitud si estos procesos fueron los que hicieron posible el surgimiento de vida en la Tierra debido al tiempo transcurrido desde ese momento y nuestra incapacidad de reproducir las condiciones de aquel entonces porque simplemente no tenemos la certeza de cómo eran éstas.

Esto mismo hace necesario futuras investigaciones que puedan ayudar a corroborar cuantitativamente los argumentos cualitativos que aquí se mencionan (ver siguiente sección), así como también experimentos que respalden el modelo.

Al extender una línea de razonamiento relacionada con el modelo y tomando en cuenta que actualmente se sabe que en las células actuales importantes procesos biológicos como la replicación, transcripción, traslación y mecanismos dinámicos del citoesqueleto, se realizan, como el modelo, en escenarios casi unidimensionales, surge la posibilidad de que el modelo también pueda ser utilizado como base para futuros trabajos en la explicación de procesos protobióticos.

El modelo podría complicarse más al considerar ruido térmico y fuerzas conductoras que tengan su origen en reacciones químicas, además se podría complicar el proceso propuesto considerando el caso de alta densidad de monómeros donde éstos ya no podrían ser masas puntuales y surgirían problemas de apilamiento de monómeros, además de limpiamiento del canal antes del inicio de cada polimerización.

En la siguiente sección se ofrece una síntesis de otros modelos que se han hecho con el afán de comprender los procesos de transcripción y traslación por medio de un mecanismo de replicación primitivo cuyas bases radican en el modelo 2.

## 7. IMPLICACIONES PARA LA SÍNTESIS PREBIÓTICA

El modelo 2 sirve de base para la formulación de dos modelos. El primero creado por Martínez-Mekler et al. (21), opera con máquinas moleculares en el régimen Browniano. Con este modelo se visualiza el papel importante que jugarían los polímeros formados con el modelo 2 de esta tesis, dentro del marco del modelo de los autores mencionados. En este modelo (21) se presenta un esquema primitivo de transporte del polímero para el cual las características periódicas del potencial de interacción entre el polímero y las partículas fijas en canales producen regularidades en la locomoción.

Al final, se relacionan estos modelos con uno recientemente propuesto por Cocho Gil (50) en el que se visualiza cómo estos modelos podrían conducir a un mecanismo primitivo de replicación.

### La malla de transporte de polímeros

El modelo de Martínez-Mekler et al propone canales que incluyen en algunos lugares partículas o monómeros que interactúen con los polímeros ya formados a través de fuerzas electrostáticas, e.g. van der Waals o fuerzas dipolo (ver figura 14).



Las densidades de carga de los componentes del polímero no son uniformes y tenderían a tener la misma orientación considerando la energía mínima de éstos en estas condiciones. Se muestra que en estas circunstancias y con una fuerza motora que en el tiempo promedio sea igual a cero, como es el caso de la radiación electromagnética, se lleva a cabo un movimiento sistemático unidireccional. Ahora los polímeros se moverían en este modelo, sistemáticamente en la misma dirección dejando libre la superficie del canal para próximos polímeros (21).

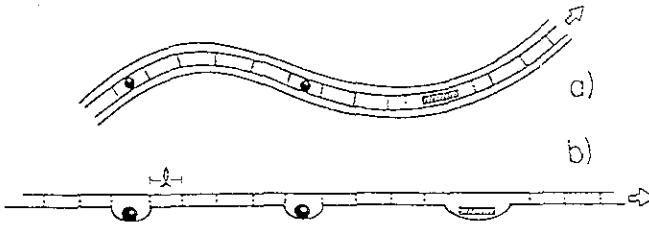


Fig 14. Polímero moviéndose a lo largo de un canal. a) vista desde arriba, b) vista de perfil. (21)

El paso del polímero por la posición de la partícula fija en el caso límite de fricción alta (que es considerado en este modelo), se puede describir por medio de la siguiente ecuación de Langevin (51):

$$-\gamma \frac{dx}{dt} - \nabla U(x) + F(t) + f(t) = 0 \quad \text{ec. (6.1)}$$

Donde:

- El término inercial,  $m \frac{d^2 x}{dt^2}$ , no está presente en la ec. (6.1) debido a que se considera el caso de alta fricción.
- $x$  = distancia medida a partir del origen del polímero a la posición de la partícula
- $\gamma$  = coeficiente de fricción
- $U(x)$  = potencial periódico asimétrico de interacción entre la partícula y el polímero
- $F(t)$  = fuerza externa conductora (e.g. radiación electromagnética)
- $f(t)$  = ruido de color con promedio de cero (e.g. fluctuaciones electromagnéticas)

Donde la temperatura no se considera como ruido debido a que en el medio interestelar contemplado en este modelo, la temperatura es muy baja ( $T \cong 10$  K).

Para dar una idea de la dinámica involucrada en la ec (6.1) se presenta la figura 15, donde se ve una partícula sujeta a un potencial periódico asimétrico lineal en forma de pulsos :

$$U(x) = U_a \left( \frac{x}{l-1} \right) \quad \text{con } F(t) \text{ constante en el tiempo y } f(t) \text{ cero.}$$

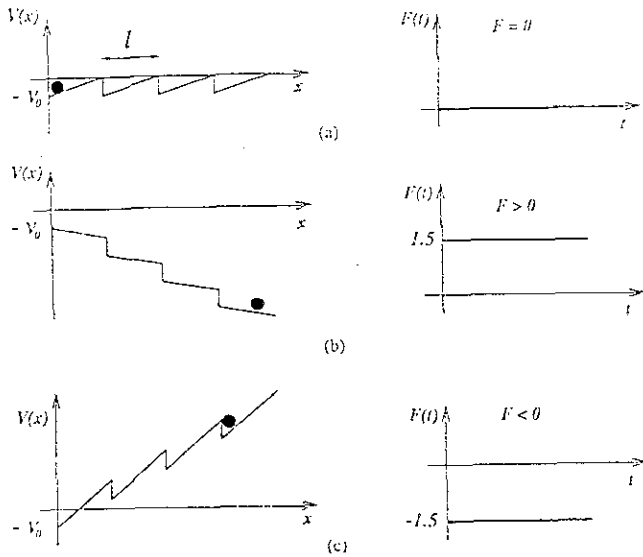


Fig.15 Efectos sobre una partícula en un potencial asimétrico  $V$  con periodicidad espacial  $l$  causados por la variación en la fuerza conductora. (21)

- Para  $F(t)=0$ , la partícula se mantiene en el mínimo del potencial
- Si  $F(t) = F = 1.5 \left( \frac{U_0}{l} \right)$  el problema se reduce a una partícula en un potencial efectivo  $U_{\text{eff}}(x) = U(x) - Fx$  que cae hacia la derecha con velocidad constante.
- Si  $F(t) = -F$ , el potencial efectivo es  $U(x) + F(x)$  y la partícula permanece en uno de los mínimos del potencial efectivo. El valor umbral para pasar de 15b a 15c es  $F_{th} = \frac{U_0}{l}$ .

Para el caso de una fuerza oscilante, el potencial efectivo presentará una pendiente promedio de oscilación y el análisis anterior se generaliza. Si se considera una fuerza oscilante de la forma  $F(t) = F \cos(\omega t)$  la partícula caerá si el tiempo de tránsito en el segmento es suficientemente corto con respecto al período  $\omega^{-1}$  y con una  $F$  mayor a  $F_{th}$ .

Una importante consecuencia de este enfoque es que una asimetría del potencial efectivo induciría a un movimiento promedio en una dirección y además, las periodicidades espaciales del potencial se trasladarían a las distribuciones transitorias en el tiempo. La imagen resultante que se debe tener es la de un polímero moviéndose a lo largo de un canal disminuyendo su velocidad aproximadamente cada 3 monómeros. Los autores creen que el mecanismo que está detrás de este resultado está a favor de la composición del codón de 3 bases. (21)

## EL PROCESO DE REPLICACIÓN

A partir del anterior modelo, en el cual se ha mostrado cómo se da la interacción entre una partícula sobre un canal y una cadena de polímero, se puede construir un mecanismo de replicación donde al existir monómeros de sólo dos tamaños (como purina y pirimidina), se pueden visualizar situaciones en las que dos filas de polímeros interactuantes son complementarias y se mueven a lo largo de un canal que eventualmente se puede bifurcar.

En este trabajo (50) se demuestra también que, en general, las dos filas complementarias se mueven más rápidamente cuando están débilmente unidas que cuando son independientes.

También se muestra, que en la bifurcación, las filas se separan y ramifican, con la posibilidad de ser reconstituidas por sus filas complementarias, y así se implementa un procedimiento rudimentario de replicación. En general se observa que en éste último, el modelo 2 se logra mejorar, ya que el potencial se duplica.

Se considera un canal con dos polímeros, cada uno moviéndose en una de las caras de éste:

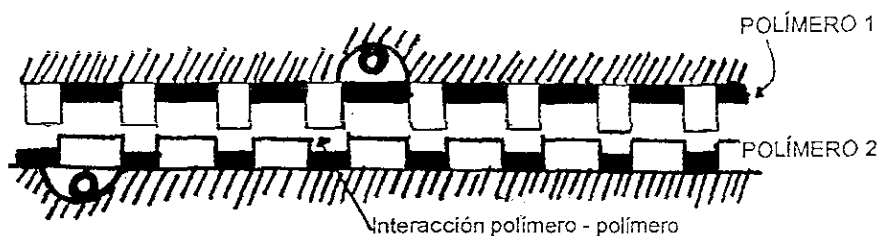


Fig. 16

Los dos polímeros podrían no tener interacción y estar unidos por interacción homogénea de los componentes del polímero o por complementariedad cuando hay monómeros de diferentes tipo (e.g., purina - pirimidina, en la figura, como bloques de diferentes tamaños). Si existe interacción entre los dos polímeros, el sistema es equivalente a un polímero con dos partículas en el mismo lado del canal como el potencial conductor:

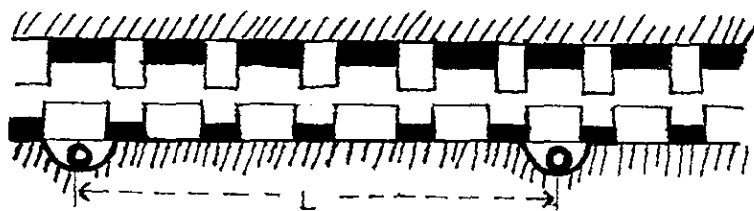


Fig. 17

El sistema es equivalente a tener dos partículas conectadas por medio de un bastón rígido de longitud  $L$ .

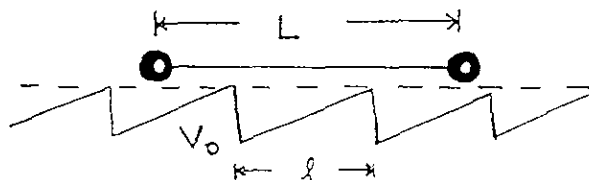


Fig. 18

Debido a las características periódicas del potencial se puede escribir:

$$L = \eta l + a \quad \text{para } a \leq l$$

El sistema es equivalente a tener una partícula moviéndose en un potencial efectivo  $U(x)$ :

$$U(x) = \frac{1}{2}[V(x) + V(x+a)]$$

Todo esto en general y no sólo para el potencial en forma de dientes ya visto, sin embargo, veamos el ejemplo:

Si  $a = l$ , entonces  $U(x) = V(x)$ .

Si  $a = \frac{l}{2}$ , uno obtiene el siguiente potencial:

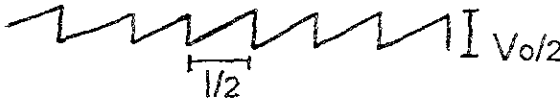


Fig. 19

Un potencial con la mitad de la fuerza y la mitad de la longitud de onda.

Para una  $a$  arbitraria, se tiene la siguiente estructura:

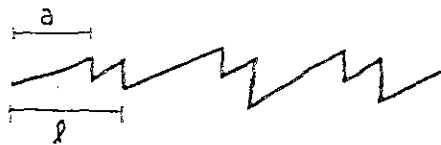


Fig. 20

Si la longitud de un pulso cuadrado es lo suficientemente corto, la partícula no se puede mover (no tiene suficiente tiempo) con el potencial  $V(x)$ , pero sí es capaz de moverse con  $U(x)$  con una longitud de onda corta.

Existe un efecto cooperativo asociado a la complementariedad, lo cual permite usar longitud de onda corta.

Luego, se considera la presencia de una bifurcación en el canal:

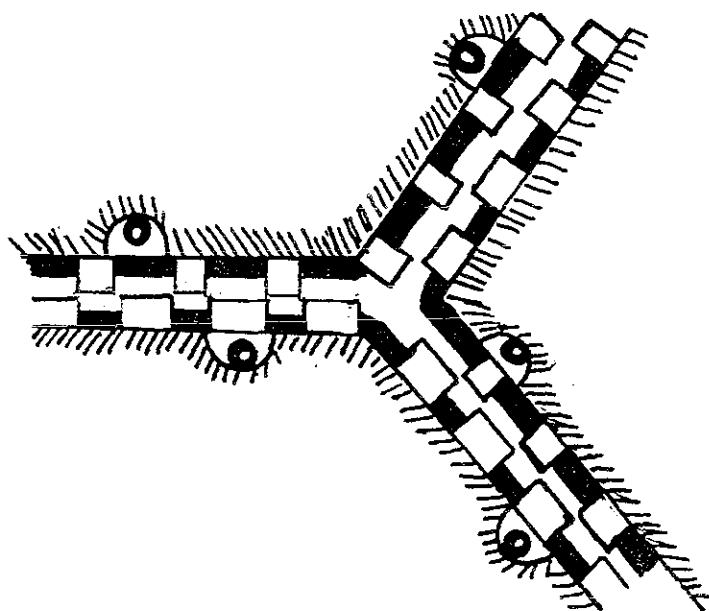


Fig. 21

Si la interacción entre la pared y el polímero es mayor que la interacción polímero – polímero uno podría tener un mecanismo de replicación primitivo. (50)

## 8. IMPLICACIONES TECNOLÓGICAS

### ELECTROFORESIS DE SÍNTESIS.

Se propone para futuros trabajos de investigación, examinar la posibilidad de aplicar este modelo a esta técnica para sintetizar polímeros, tomando en cuenta sólo las combinaciones de cada caso de  $n$  en las que se asegure la formación del  $n$ -mero de mayor tamaño.

La electroforesis es una técnica que se utiliza para separar e identificar aminoácidos y péptidos o proteínas. (22) En este procedimiento, una solución de la mezcla se coloca en un medio de soporte, comúnmente una hoja de papel filtro humedecida con una solución amortiguadora de pH conocido. Los extremos del papel filtro se sumergen en soluciones que contengan electrodos a través de los cuales se aplica un voltaje. Debido a sus diferentes puntos isoeléctricos los aminoácidos migran a distintas velocidades y en diferentes direcciones, dependiendo del pH de la solución y del voltaje aplicado. El punto isoeléctrico es el punto en que la concentración de la forma zwitteriónica del aminoácido está en su punto máximo y la aniónica y catiónica son idénticas. Para cada aminoácido el punto isoeléctrico tiene un valor fijo y diferente. (23)

Este modelo resulta apropiado para esta técnica ya que en el medio de soporte las moléculas viajan de un extremo a otro inducidas por un campo eléctrico en la electroforesis y electromagnético en el modelo, finalmente estos campos son los responsables por el desplazamiento de las partículas con una determinada velocidad y se mueven como si estuvieran en un canal y en una sola dirección.

La técnica se vería favorecida por el hecho de que se tiene una longitud mínima del canal calculada, lo cual evitaría gastos innecesarios en excesos de material de soporte. En la investigación se deberían estudiar diferentes materiales de soporte para averiguar cuál de ellos es el más adecuado y también la forma en que deben ser manipuladas las secuencias de las combinaciones para obtener altos porcentajes de rendimiento, además del mecanismo que permitiría que los monómeros salieran a intervalos de tiempo a la superficie del material de soporte.

Este tipo de electroforesis propuesto aquí, promete altos porcentajes de rendimiento si se logra implementar a temperatura ambiente, ya que los choques entre las moléculas no serían aleatorios, sino en secuencias. Además no hay factores externos que provoquen reacciones laterales como es común en las síntesis de polímeros.

Recientemente se han logrado implementar técnicas experimentales de transporte basadas en aparatos que trabajan como una matracas Browniana (54,55). Esto ofrece grandes posibilidades no sólo de llevar a cabo la propuesta de la electroforesis de síntesis, sino de contar con bases experimentales que podrían ser útiles para respaldar experimentalmente el modelo 2 propuesto y los dos mencionados (21,50).

## 9. APÉNDICE

### 9.1 CÁLCULOS

#### MODELO 1:

Los cálculos se ilustrarán para  $n=2$ .

Anteriormente se vio que existen cuatro posibles combinaciones para  $n=2$ , de estas cuatro combinaciones, sólo la 2-1 cumple con la condición de choque.

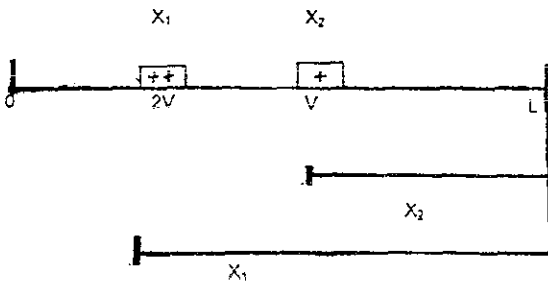


Fig. 22

En la figura 22 se compara el tiempo que las partículas tardan en llegar al final del canal, y las nuevas distancias generadas por el desplazamiento.

Existen dos posibilidades:

- que el monómero  $X_1$  alcance al  $X_2$  y choquen: esto debe ocurrir en la región de alcance
- que los monómeros caigan tan alejados uno del otro que no choquen antes de que alguno de ellos alcance el final del canal: esto ocurre si uno de ellos cae en la región de no alcance.

El choque se da cuando  $t_1 = t_2$ , es decir, cuando:

$$\frac{X_1}{2V} = \frac{X_2}{V}$$

Y la región de No alcance estaría entonces dada por:

$$\frac{X_1}{2} < X_2, \quad \text{este es el límite de la región de choque.}$$

La determinación de las probabilidades de formación de cada  $n$ -mero se hace determinando la ecuación del plano que representa el límite de la región donde puede ocurrir un choque. Este plano divide áreas o volúmenes que representan probabilidad de formación de los  $n$ -meros, para ello se utiliza 1 como el valor máximo que puede tomar cada eje. Se procede entonces a integrar para encontrar en este caso el área y por consiguiente las probabilidades de formación, es decir,  $P_{21}(1)$  y  $P_{21}(2)$ .

La integración para el área de NO ALCANCE sería:

$$\int_0^1 dx_1 \int_0^{x_1} dx_2 = \frac{1}{2} = P_{21}(1)$$

Y el área de ALCANCE sería:

$$\int_0^1 dx_1 \int_{x_1}^1 dx_2 = \frac{1}{2} = P_{21}(2)$$

Normalizando para el caso 2 1 tenemos:

$$\frac{P_{21}(1)}{P_{21}(1) + P_{21}(2)} = \frac{1}{2} \quad \text{y} \quad \frac{P_{21}(2)}{P_{21}(1) + P_{21}(2)} = \frac{1}{2}$$

De donde se concluye que  $P_{21}(1) = \frac{1}{2}$  y  $P_{21}(2) = \frac{1}{2}$ .

A continuación se le asigna a cada combinación la probabilidad correspondiente:

COMBINACIÓN	PROBABILIDAD	n-MERO FORMADO	
1 1	1/4	1 <sup>2</sup>	
1 2	1/4	1 <sup>2</sup>	
2 1	1/4	1 <sup>2</sup>	Reg. No alcance
	1/4	2 <sup>1</sup>	Reg. De alcance
2 2	1/4	1 <sup>2</sup>	

Se cuentan las veces que puede aparecer cada n-mero y se multiplica por su respectiva probabilidad de aparición:

$$\text{Para } P_2(1) = \left(3 * \frac{1}{4}\right) + \left(\frac{1}{4} P_{21}(1)\right) = \frac{3}{4} + \left(\frac{1}{4} * \frac{1}{2}\right) = 0.875$$

$$\text{Para } P_2(2) = \frac{1}{4} * P_{21}(2) = \frac{1}{4} * \frac{1}{2} = 0.125$$

Así, para cada caso se calculan las probabilidades de formación de cada n-mero por medio de integrales múltiples y determinando previamente los límites de choque (la ecuación del plano) para los casos donde la secuencia de la combinación producen los n-meros de mayor tamaño, luego se procede a contar los casos en los que se forman cada n-mero y se multiplican por la probabilidad correspondiente.

#### MODELO 2:

Este modelo se basa en la condición de que todos los monómeros que pueden chocar, chocarán antes de llegar al final del canal. En otras palabras, no existen zonas de alcance y de no alcance, todos los monómeros que se encuentran sobre el canal chocan antes de llegar al final del canal, si se cumple la condición de choque.

Los cálculos analíticos sólo se hicieron para los casos de  $n = 2$  hasta  $n = 6$ , por la gran cantidad de combinaciones posibles para cada caso.



Como ya se explicó anteriormente, los choques se verifican únicamente en los casos en que aparezca un monómero con carga y velocidad dos precedido de uno que tenga como carga y velocidad a la unidad.

A continuación se ilustrará la forma en que se verifican los choques y cómo se generan nuevos  $n$ -meros.

Tomaremos como ejemplo el caso de  $n = 6$  donde la combinación es la siguiente:

$$2 \quad 2 \quad 2 \quad 1 \quad 1 \quad 1$$

Se cumple la condición de choque y se registra el primer choque (entre el monómero con velocidad 2 y el que le precede con velocidad 1) y se genera un 2-mero nuevo con velocidad 1.5:

$$2 \quad 2 \quad 1.5 \quad 1 \quad 1$$

donde los valores representan ahora únicamente la velocidad con que viaja el  $n$ -mero sobre el canal. El nuevo 2-mero tiene una velocidad calculada según la ecuación (2). La condición de choque se satisface aún ahora con el nuevo  $n$ -mero, es decir, existe un  $n$ -mero con velocidad mayor (2) a la del 2-mero generado por el choque (1.5). Por lo tanto se registra un segundo choque que generará un 3-mero:

$$2 \quad 1.66 \quad 1 \quad 1$$

Siguiendo el mismo razonamiento, se debe verificar un tercer choque sobre el canal, la condición de choque se satisface para dos pares de  $n$ -meros, el primero de ellos es el del monómero con velocidad 2 y el que le sigue con velocidad 1.66; el segundo par que satisface también la condición de choque es el que tiene velocidades de 1.66 y 1. En ambos casos se satisface esta condición el choque que se verifica primero es el de la primera pareja:

$$1.75 \quad 1 \quad 1$$

El cuarto choque se produce entre el 4-mero con velocidad 1.75 y el 1-mero que le precede. Se genera así un 5-mero que viaja con velocidad de 1.6:

$$1.6 \quad 1$$

Un quinto choque se puede verificar aún pues la condición que se estableció como condición de choque se satisface:

$$1.5$$

El producto final de esta secuencia de choques es un 6-mero con velocidad 1.5.

El caso discutido anteriormente se seleccionó porque es uno de los casos en que se logra producir el polímero de mayor tamaño que se podía producir en este caso.

## CÁLCULOS DEL PORCENTAJE DE $n$ -MEROS EN MASA

Representa el porcentaje de  $n$ -meros desde  $n = 2$  hasta  $n$  que se pueden formar en la simulación. Se ilustrarán los cálculos para  $n = 2$  y  $n = 3$ .

En general, se trata de contar el número de 1-meros, 2-meros, etc, hasta  $n$ -meros que se pueden formar en cada combinación posible y el resultado del cálculo es el porcentaje que representa la fracción de 1-meros para todas las combinaciones posibles de cada caso.

### CASO $n = 2$

Como ya se indicó en la sección 3.1 las combinaciones posibles de monómeros para este caso son las siguientes:

1. 1 1
2. 1 2
3. 2 1
4. 2 2

Dado que este modelo asegura el choque de todos los monómeros que están sobre el canal, se contabiliza el número de  $n$ -meros que se pueden formar, suponiendo que todos los que pueden chocar han chocado. Entonces para cada combinación se analizará la condición de choque.

1. 1 1

La condición de choque no se satisface, por lo que no se verifica choque alguno y por ello, se contabilizan dos 1-meros. La notación que se utilizará aquí es la siguiente:  $P_1^2$  porque hay dos  $P_1$

2. 1 2

No se verifica choque alguno porque la condición de choque no se satisface.

De nuevo se contabiliza  $P_1^2$ .

3. 2 1

En esta combinación sí se satisface la condición de choque y se obtiene un 2-mero con velocidad

1.5. Siguiendo la notación empleada anteriormente, este dímero se contabiliza como  $P_2$ .

4. 2 2

Igual que en las combinaciones 1 y 2, aquí no se verifica ningún choque y se registran dos 1-meros, es decir,  $P_1^2$ .

Al sumar obtenemos  $3 P_1^2$  y  $1 P_2$ .  $P_1^2$  representa dos monómeros, y  $P_2$  está formado por dos monómeros también. El total de monómeros involucrado en este caso, es decir, la suma de los monómeros de las cuatro combinaciones, es 8.

La porción de monómeros para el caso  $n = 2$  se calcula de la siguiente manera:

$(3 P_1^2 + 1 P_2) / 8 = 1$  sustituyendo por los monómeros, tenemos  $6 / 8 + 2/8 = 1$  donde  $6/8$  es la parte correspondiente a los 1-meros,  $P_2(1)$ , y  $2/8$  es la de los 2-meros  $P_2(2)$  para el caso  $n = 2$ .

### CASO $n = 3$

Las combinaciones posibles para este caso producen los siguientes resultados:

1. 1 1 1	$P_1^3$
2. 1 1 2	$P_1^3$
3. 1 2 1	$P_1 + P_2$
4. 1 2 2	$P_1^3$
5. 2 1 1	$P_3$
6. 2 1 2	$P_1 + P_2$
7. 2 2 1	$P_3$
8. 2 2 2	$P_1^3$

Donde  $P_1$  = un monómero,  $P_1^3 = 3$  monómeros,  $P_2$  = un dímero y  $P_3$  = un trímero.

La cantidad total de monómeros involucrados en todas las combinaciones de  $n = 3$  es 24 ( 3 monómeros para 8 combinaciones).

El porcentaje correspondiente a los monómeros para  $n = 3$ ,  $P_3(1)$ , se calcula así:

$$P_3(1) = (4 P_1^3 + 2 P_1) (1/24) = 14/24$$

El de dímeros,  $P_3(2)$ :

$$P_3(2) = 2 P_2 (1/24) = 4/24$$

Y finalmente el porcentaje de trímeros:

$$P_3(3) = 2 P_3 (1/24) = 6/24$$

Los cálculos se hicieron para  $n = 2, 3, 4, 5, 6$ . En cada caso se siguió el mismo procedimiento y se analizaron 4, 8, 16, 32 y 64 combinaciones, para cada caso respectivamente.

### DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN PARA LA LONGITUD MÍNIMA DEL CANAL.

Si suponemos el caso para  $n = 6$  y la siguiente combinación, tenemos:

2 1 1 1 1 1

estos valores son las velocidades con que viaja cada monómero, las cuales pueden escribirse de la siguiente manera si se les representa como velocidades relativas:

1 0 0 0 0 0

Y al ir chocando las velocidades relativas de cada monómero serían las siguientes:

$$1 \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{3} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{1}{5}$$

Es decir, su comportamiento es como una serie geométrica:

$$1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots + \frac{1}{(n-1)}$$

Invirtiéndolos denominadores y rescribiendo:

$$1 + 2 + 3 + \dots + n - 1$$

Generalizando:

El primer monómero que sale de la fuente de alimentación es el último en chocar y lleva una velocidad equivalente a lo siguiente:

$$L_{\min} < 5n(n-1)$$

donde 5 es el intervalo de tiempo que se escogió entre la salida de cada monómero de la fuente de alimentación. Dado que las unidades de longitud del canal son equivalentes a las unidades de la velocidad, la expresión anterior expresa la longitud mínima necesaria para que todos los monómeros choquen sobre el canal.

Contemplando el margen de error de la simulación, también daremos a esta expresión uno.

$$L_{\min} < 5n^2$$

La simulación contempla ambas posibilidades.

#### CÁLCULO DE Z PARA $n = 2$ a $6$ .

Para este cálculo se utilizaron las ecuaciones polinómicas resultantes de sustituir para cada caso  $p$ , que representa un monómero con carga uno y  $q$ , un monómero con carga 2. Luego, se sustituye  $Z = pq = p(1-p)$  y  $M$  representa las masas de los  $n$ -meros.

Así, para  $n = 2$  tenemos:

$$\left[ (1-Z)M_1(2) + ZM_2(2) \right]$$

para obtener los  $P(n)$ 's se sustituye en  $Z$  los valores utilizados ( $Z = 0, 0.15, 0.2, 0.25$ ) y se suma algebraicamente, obteniéndose  $M_1(2) = P_Z(1)$  y  $M_2(2) = P_Z(2)$ .

Para  $n = 3$ , la ecuación es la siguiente:

$$\frac{1}{3} \left[ (3-5Z)M_1(3) + 2ZM_2(3) + 3ZM_3(3) \right]$$

$n = 4$ :

$$\frac{1}{4} \left[ (4-9Z+2Z^2)M_1(4) + (2Z+2Z^2)M_2(4) + 3ZM_3(4) + (4Z-4Z^2)M_4(4) \right]$$

$n = 5$ :

$$\frac{1}{5} \left[ (5-14Z+7Z^2)M_1(5) + (2Z+2Z^2)M_2(5) + 3ZM_3(5) + (4Z-4Z^2)M_4(5) + (5Z-5Z^2)M_5(5) \right]$$

$n = 6$ :

$$\frac{1}{6} \left[ (6-20Z+16Z^2+2Z^3)M_1(6) + 2Z(1+Z-2Z^2)M_2(5) + 3Z(1+Z-Z^2)M_3(6) + 4Z(1-Z)M_4(6) + 5Z(1-Z+Z^2)M_5(6) + 6Z(1-2Z)M_6(6) \right]$$

## 9.2 PROGRAMAS

### 9.2.1 SIMULACION DE CHOQUES DE PARTICULAS EN CANALES VIA ALIMENTACIÓN DEL ESPACIO EXTERIOR (MODELO 1)

```

/*ELABORADO POR ADA LIZETTE CRUZ GONZALEZ*/
/*09.09.99 MODIFICADO EL 18.02.00*/
/*TURBO C++ V.1*/

#include <stdio.h>
#include <conio.h>
#include <stdlib.h>
#include <time.h>
#include <math.h>

#define NUMPART 10
#define LONG 2000
#define NUMREP 100000
#define NO_CHOQUE 0
#define CHOQUE 1

struct Numero
{
    int carga;
    int masa;
    float velocidad;
    float posic_inic;
    float posic_temp;
    int bandera;
};

void Genera_carga(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas);
int Condicion_choque(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas,
int condicionI);
void Genera_posicion(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas);
void Inicio_posiciones(struct Numero Particula[NUMPART], int
n_particulas);
void Mover_pos_temporal(struct Numero Particula[NUMPART], int
n_particulas);
void Ordenar(struct Numero Particula[NUMPART],int elementos);
int Verificar_choque(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas,
int cant_choque);
int Compara_dos(float pos_temp1, float pos_temp2);
void Nueva_particula(struct Numero Particula[NUMPART], int i, int
i_mas_uno);
int Particula_activa(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas,
int part_desactivada);
void Enviar_datos_archivo(FILE *pf, struct Numero Particula[NUMPART], int
n_particulas);

void main(void)
{
    struct Numero Particula[NUMPART];
    int i, cant_choque, condicion, part_activa, part_desactivada,
temporal;
    unsigned long n,tiempo;
    FILE *pf;

```

```

clrscr();
pf=fopen("C:\MOD1A.DAT","wb");
if (pf == NULL)
{
    clrscr();
    printf("\n\nError al abrir el archivo DATOS.DAT\a");
    exit(0);
}
randomize();
for (n=1; n<=NUMREP; n++)
{
    Genera_carga(Particula, NUMPART);          /* t=0 */
    cant_choque=0;
    part_activa=NUMPART;
    temporal=0;
    part_desactivada=0;
    condicion=0;
    Genera_posicion(Particula, NUMPART);      /* t=0 */
    Inicio_posiciones(Particula,NUMPART);     /* t=1 */
    Ordenar(Particula,NUMPART);
    tiempo=2;
    condicion=Condicion_choque(Particula, NUMPART, condicion);
    if(condicion != 0)
    {
        do
        {
            Mover_pos_temporal(Particula, NUMPART);
            Ordenar(Particula,NUMPART);

            cant_choque=Verificar_choque(Particula, NUMPART,
            cant_choque);
            part_activa=NUMPART-cant_choque;
            temporal=Particula_activa(Particula, NUMPART,
            part_desactivada);
            part_activa=part_activa-temporal;
            tiempo++;
        }
        while (tiempo<=LONG && part_activa != 1);
        Enviar_datos_archivo(pf, Particula, NUMPART);
    }
    else
    {
        Enviar_datos_archivo(pf, Particula, NUMPART);
    }
}
fclose(pf);
}

/*FUNCIONES DEL PROGRAMA*/

void Genera_carga(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas)
{
    float probab;
    int carga,masa,velocidad, i, bandera;
    for (i=0; i<n_particulas; i++)
    {
        probab=random(100)/100.0;

```

```

        if (prob<=0.9)
        {
            carga=2;
            velocidad=2;
            masa=1;
            bandera=1;
        }
        else
        {
            carga=1;
            velocidad=1;
            masa=1;
            bandera=1;
        }
        Particula[i].carga=carga;
        Particula[i].velocidad=velocidad;
        Particula[i].masa=masa;
        Particula[i].bandera=bandera;
    }
}

int Condicion_choque(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas,
int condicion1)
{
    int i;
    for(i=0; i<n_particulas-1; i++)
    {
        if((Particula[i].carga ==2) && (Particula[i+1].carga == 1))
        {
            condicion1++;
        }
    }
    return(condicion1);
}

void Genera_posicion(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas)
{
    int i;
    float posicion;

    for (i=0; i<n_particulas; i++)
    {
        posicion=random(LONG);
        Particula[i].posic_inic=posicion;
    }
}

void Inicio_posiciones(struct Numero Particula[NUMPART], int
n_particulas)
{
    int i;
    float temp;

    for (i=0; i<n_particulas; i++)
    {
        temp= Particula[i].posic_inic + Particula[i].velocidad;
        Particula[i].posic_temp= temp;
    }
}

```

```
void Mover_pos_temporal(struct Numero Particula[NUMPART], int
n_particulas)
```

```
{
    int i;
    float temp, temp1;
    for (i=0; i<n_particulas; i++)
    {
        if (Particula[i].bandera != (-1))
        {
            if (Particula[i].posic_temp <= LONG)
            {
                temp=Particula[i].velocidad +
                Particula[i].posic_temp;
                Particula[i].posic_temp=temp;
            }
        }
    }
}
```

```
void Ordenar(struct Numero Particula[NUMPART],int elementos)
```

```
{
    int k, x, i;
    struct Numero Variable[NUMPART];

    for (i=1;i<elementos;i++)
    {
        x=Particula[i].posic_temp;

        Variable[i].carga=Particula[i].carga;
        Variable[i].masa=Particula[i].masa;
        Variable[i].velocidad=Particula[i].velocidad;
        Variable[i].posic_inic=Particula[i].posic_inic;
        Variable[i].posic_temp=Particula[i].posic_temp;
        k=i-1;
        while(k>=0 && x< Particula[k].posic_temp)
        {
            Particula[k+1]=Particula[k];
            k--;
        }
        Particula[k+1].carga=Variable[i].carga;
        Particula[k+1].masa=Variable[i].masa;
        Particula[k+1].velocidad=Variable[i].velocidad;
        Particula[k+1].posic_inic=Variable[i].posic_inic;
        Particula[k+1].posic_temp=Variable[i].posic_temp;
    }
}
```

```
int Verificar_choque(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas,
int cant_choque)
```

```
{
    int i, choque;

    for (i=0; i<n_particulas-1; i++)
    {
```

```

    if (Particula[i].bandera != (-1))
    {
        if (Particula[i].posic_temp <= LONG)
        {
            choque=Compara_dos(Particula[i].posic_temp,
                Particula[i+1].posic_temp);
            if (choque==CHOQUE)
            {
                Nueva_particula(Particula, i, i+1);
                cant_choque++;
            }
        }
    }
    return(cant_choque);
}

int Compara_dos(float pos_temp1, float pos_temp2)
{
    int choque;

    choque=pos_temp2-pos_temp1;

    if (choque>0)
    {
        return(NC_CHOQUE);        /* No hubo choque */
    }
    else
    {
        return(CHOQUE);          /* Si hubo choque */
    }
}

void Nueva_particula(struct Numero Particula[NUMPART], int i, int
i_mas_uno)
{
    float carga,masa;
    float velocidad=0;

    carga= Particula[i].carga + Particula[i_mas_uno].carga;
    masa= Particula[i].masa + Particula[i_mas_uno].masa;
    velocidad= (carga / masa);
    Particula[i_mas_uno].carga=carga;
    Particula[i_mas_uno].masa=masa;
    Particula[i_mas_uno].velocidad=velocidad;
    Particula[i_mas_uno].posic_temp=Particula[i_mas_uno].posic_temp;
    Particula[i_mas_uno].posic_inic=0;
    Particula[i_mas_uno].bandera=Particula[i_mas_uno].bandera;
    Particula[i].carga=-1;
    Particula[i].masa=-1;
    Particula[i].velocidad=-1;
    Particula[i].posic_inic=-1;
    Particula[i].posic_temp=-1;
    Particula[i].bandera=-1;
}

```



```

int Particula_activa(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas,
int part_desactivada)
{
    int i;

    for(i=0; i<n_particulas; i++)
    {
        if(Particula[i].posic_temp >= LONG)
        {
            part_desactivada++;
        }
    }
    return(part_desactivada);
}

void Enviar_datos_archivo(FILE *pf, struct Numero Particula[NUMPART], int
n_particulas)
{
    int i;

    for (i=0; i<n_particulas; i++)
    {
        if (Particula[i].masa != {-1})
        {
            fwrite(&Particula[i].masa, sizeof(Particula[i].masa),
1, pf);
            if (ferror(pf))
            {
                perror("Error durante escritura");
                exit(0);
            }
        }
    }
}

```

## 9.2.2 SIMULACIÓN DE CHOQUES DE PARTÍCULAS EN CANALES VIA ALIMENTACIÓN POR RESINA (MODELO 2)

```

/*ELABORADO POR ADA LIZETTE CRUZ GONZÁLEZ*/
/*01.04.00 modificado 29.04.00*/
/*TURSO C++ V.1*/

```

```

#include <stdio.h>
#include <conio.h>
#include <stdlib.h>
#include <time.h>
#include <math.h>

#define NUMPART 5
#define LONG 125
#define NUMREP 10000
#define NO_CHOQUE 0
#define CHOQUE 1
#define INTERVALO 5

```

```

struct Numero
{
    int carga;
    int masa;
    float velocidad;
    float posic_temp;
    float posic_ant;
    int bandera;
};

void Genera_carga(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas);
int Condicion_choque(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas,
int condicion1);
void Evaluar_tiempo_salida(struct Numero Particula[NUMPART], int
n_particulas, long tiempo,int interv);
void Mover_particula(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas);
void Ordenar(struct Numero Particula[NUMPART],int elementos, long tiempo,
int interv);
int Verificar_choque(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas,
int cant_choque, long tiempo, int interv);
int Compara_dos(float pos_temp1, float pos_temp2);
void Nueva_particula(struct Numero Particula[NUMPART], int i, int
i_mas_uno);
int Particula_activa(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas,
int part_desactivada);
void Enviar_datos_archivo(FILE *pf, struct Numero Particula[NUMPART], int
n_particulas);

void main(void)
{
    struct Numero Particula[NUMPART];
    int i, cant_choque,
part_activa,temporal,choques,part_desactivada,condicion;
    long n;
    long tiempo;
    FILE *pf;

    clrscr();

    pf=fopen("C:\MOD2-5.DAT","wb");
    if (pf == NULL)
    {
        clrscr();
        printf("\n\nError al abrir el archivo DATOS.DAT\n");
        exit(0);
    }
    randomize();

    for(n=1; n<=NUMREP; n++)
    {

        Genera_carga(Particula, NUMPART);           /* t=0 */
        tiempo=1;
        part_activa=NUMPART;
        cant_choque=0;
    }
}

```

```

temporal=0;
part_desactivada=0;
condicion=0;
condicion=Condicion_choque(Particula, NUMPART,condicion);
if(condicion != 0)
{
    do
    {
        Evaluar_tiempo_salida(Particula,NUMPART,tiempo,
INTERVALO);
Mover_particula(Particula, NUMPART);
Ordenar(Particula,NUMPART,tiempo,INTERVALO);
cant_choque=Verificar_choque(Particula,NUMPART,
cant_choque, tiempo, INTERVALO );
part_activa=NUMPART-cant_choque;
temporal=Particula_activa(Particula, NUMPART,
part_desactivada);
part_activa=part_activa-temporal;
tiempo++;
    }
    while(tiempo<=LONG && part_activa != 1);

    Enviar_datos_archivo(pf, Particula, NUMPART);
}
else
{
    Enviar_datos_archivo(pf, Particula, NUMPART);
}
}
fclose(pf);
}

```

**/\*FUNCIONES DEL PROGRAMA\*/**

```

void Genera_carga(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas)
{
    float prob;
    int carga,masa,velocidad, i,bandera,posicion,anterior;
    for (i=0; i<n_particulas; i++)
    {
        prob=random(100)/100.0;
        if (prob<=0.5)
        {
            carga=2;
            velocidad=2;
            masa=1;
            bandera=-1;
            posicion=-1;
            anterior=-1;
        }
        else
        {
            carga=1;
            velocidad=1;
            masa=1;
        }
    }
}

```

```

        bandera=-1;
        posicion=-1;
        anterior=-1;
    }
    Particula[i].carga=carga;
    Particula[i].velocidad=velocidad;
    Particula[i].masa=masa;
    Particula[i].bandera=bandera;
    Particula[i].posic_temp=posicion;
    Particula[i].posic_ant=anterior;
}
}

int Condicion_choque(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas,
int condicion1)
{
    int i;
    for(i=0; i<n_particulas; i++)
    {
        if((Particula[i].carga == 1) && (Particula[i+1].carga == 2))
        {
            condicion1++;
        }
    }
    return(condicion1);
}

void Evaluar_tiempo_salida(struct Numero Particula[NUMPART], int
n_particulas, long tiempo, int interv)
{
    int i,bandera;

    if(tiempo==1)
    {
        Particula[0].posic_temp=0;
        Particula[0].bandera=1;
        Particula[0].posic_ant=0;
    }
    if(tiempo<=(interv *(n_particulas-1)))
    {
        for (i=0; i<n_particulas; i++)
        {
            if(tiempo == ((i+1)*interv))
            {
                bandera=i+2;
                Particula[i+1].bandera=bandera;
                Particula[i+1].posic_temp=0;
                Particula[i+1].posic_ant=0;
            }
        }
    }
}

void Mover_particula(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas)
{
    int i;
    float temp,temp1;

```

```

for (i=0; i<n_particulas; i++)
{
    if(Particula[i].bandera != (-1))
    {
        if(Particula[i].posic_temp <= LONG)
        {
            Particula[i].posic_ant=Particula[i].posic_temp;
            temp=Particula[i].velocidad +
            Particula[i].posic_temp;
            Particula[i].posic_temp=temp;
        }
    }
}

void Ordenar(struct Numero Particula[NUMPART],int elementos, long tiempo,
int interv)
{
    int k, x, i;
    struct Numero Variable[NUMPART];
    if(tiempo>=interv)
    {
        for (i=1;i<elementos;i++)
        {
            x=Particula[i].posic_temp;
            Variable[i].carga=Particula[i].carga;
            Variable[i].masa=Particula[i].masa;
            Variable[i].velocidad=Particula[i].velocidad;
            Variable[i].posic_temp=Particula[i].posic_temp;
            Variable[i].bandera=Particula[i].bandera;
            Variable[i].posic_ant=Particula[i].posic_ant;
            k=i-1;
            while(k>=0 && x > Particula[k].posic_temp)
            {
                Particula[k+1]=Particula[k];
                k--;
            }
            Particula[k+1].carga=Variable[i].carga;
            Particula[k+1].masa=Variable[i].masa;
            Particula[k+1].velocidad=Variable[i].velocidad;
            Particula[k+1].posic_temp=Variable[i].posic_temp;
            Particula[k+1].bandera=Variable[i].bandera;
            Particula[k+1].posic_ant=Variable[i].posic_ant;
        }
    }
}

int Verificar_choque(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas,
int cant_choque, long tiempo,int interv)
{
    int i, choque;
    if(tiempo>=interv)
    {
        for (i=0; i<n_particulas; i++)

```

```

        if (Particula[i].bandera != (-1))
        {
            if (Particula[i].posic_temp <= LONG)
            {
                if (Particula[i+1].posic_temp != (-1))
                {
                    choque=Compara_dos(Particula[i].posic_temp,
                    Particula[i+1].posic_temp);
                    if (choque==CROQUE)
                    {
                        Nueva_particula(Particula, i,
                        i+1);
                        cant_choque++;
                    }
                }
            }
        }
    }
    return(cant_choque);
}
else
{
    return(NO_CROQUE);
}
}

int Compara_dos(float pos_temp1, float pos_temp2)
{
    float choque;
    choque=pos_temp1-pos_temp2;
    if (choque>0.5)
    {
        return(NO_CROQUE);        /* No hubo choque */
    }
    else
    {
        return(CROQUE);          /* Si hubo choque */
    }
}

void Nueva_particula(struct Numero Particula[NUMPART], int i, int
i_mas_uno)
{
    float carga,masa;
    float velocidad=0;
    carga= Particula[i].carga + Particula[i_mas_uno].carga;
    masa= Particula[i].masa + Particula[i_mas_uno].masa;
    velocidad=(carga / masa);
    Particula[i].carga=carga;
    Particula[i].masa=masa;
    Particula[i].velocidad=velocidad;
    Particula[i].posic_temp=Particula[i].posic_temp;
    Particula[i].bandera=Particula[i].bandera;
    Particula[i].posic_ant=Particula[i].posic_ant;
    Particula[i_mas_uno].carga=-1;
    Particula[i_mas_uno].masa=-1;
    Particula[i_mas_uno].velocidad=-1;
}

```

```

    Particula[i_mas_uno].posic_temp=-1;
    Particula[i_mas_uno].bandera=-1;
    Particula[i_mas_uno].posic_ant=-1;
}
int Particula_activa(struct Numero Particula[NUMPART], int n_particulas,
int part_desactivada)
{
    int i;
    for(i=0; i<n_particulas; i++)
    {
        if(Particula[i].posic_temp >= LONG)
        {
            part_desactivada++;
        }
    }
    return(part_desactivada);
}
void Enviar_datos_archivo(FILE *pf, struct Numero Particula[NUMPART], int
n_particulas)
{
    int i;
    for (i=0; i<n_particulas; i++)
    {
        if (Particula[i].masa != (-1))
        {
            fwrite(&Particula[i].masa, sizeof(Particula[i].masa),
i, pf);
            if (ferror(pf))
            {
                perror("Error durante escritura");
                exit(0);
            }
        }
    }
}
}

```

### 9.2.3 PROGRAMA: CALCULO DE PROBABILIDADES DE CHOQUE DE PARTICULAS EN CANALES

```

/*ELABORADO POR ADA LIZETTE CRUZ GONZALEZ*/
/*16.10.99*/
/*TURBO C++ V.1.1*/

#include <stdio.h>
#include <conio.h>
#include <stdlib.h>

#define NUMPART 5
#define NUMREP 10000

void Leer_y_Frecuencia(float Frec[ NUMPART], int n_particulas);
void Calcular_probabilidad(float Prob[ NUMPART], float Frec[ NUMPART], int
n_particulas, long double numpart);

void main(void)
{
    int i;
    float Frec[ NUMPART];
    float Prob[ NUMPART];
    clrscr();
    Leer_y_Frecuencia(Frec, NUMPART);
    Calcular_probabilidad(Prob, Frec, NUMPART, NUMREP);
    for (i=0; i< NUMPART; i++)
    {
        printf(" Prob&d:",i+1);
        printf("%.4f ",Prob[i]);
    }
    getch();
}
/*FUNCIONES DEL PROGRAMA*/

void Leer_y_Frecuencia(float Frec[ NUMPART], int n_particulas)
{
    int var1,var2,i,dato;
    FILE *pf;

    for(i=0; i<n_particulas; i++)
    {
        pf = fopen("C:\MOD2-5.DAT","rb");
        if (pf == NULL)
        {
            clrscr();
            printf("\n\nError al abrir el archivo\a");
            exit(0);
        }
        var1=i+1;
        Frec[i]=0;
        fread(&dato,sizeof(dato),1,pf);
        if(dato==var1)
        {
            Frec[i]=Frec[i]+1;
        }
    }
}

```



```
var2=i-1;
while(!feof(pf))
{
    fread(&dato,sizeof(dato),1,pf);
    if(dato==var2)
    {
        Frec[i]=Frec[i]+1;
    }
}
fclose(pf);
}

void Calcular_probabilidad(float Prob[NUMPART], float Frec[NUMPART], int
n_particulas, long double numrep)
{
    int i;
    long double tot_datos;
    tot_datos=0;

    tot_datos=(n_particulas)*(numrep);

    for (i=0; i<n_particulas; i++)
    {
        Prob[i]=(Frec[i])*(i+1) /tot_datos;
    }
}
```

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Aldana González, M. "Potenciales Aleatorios y la Estructura del Código Genético". Tesis doctoral. UNAM. (2000)
2. Greenberg, J.M. "Chirality in Interstellar Dust and in Comets: Life from Dead Stars". *Physical Origin of Homochirality in Life*. Ed. D.B. Cline. *AIP proc.* **379**: 105-109, 190-209 (1996)
3. J. Kissel, F.R. Krueger y K. Roesler "Organic chemistry in Comets from Remote and In Situ Observations " In: *Comets and the Origin and Evolution of Life*. Thomas, P.J, Chyba, CF & McKay, CP. Editors. USA: Springer Verlag. 1997
4. W.F. Huebner y D.C Boice. "Polymers and Other Macromolecules in Comets". In: *Comets and the Origin and Evolution of Life*. Thomas, P.J, Chyba, CF & McKay, CP. Editors. USA. Springer Verlag. 1997
5. J.M. Greenberg & J.L. Remo. "Comets as Porous Aggregates of Interstellar Dust". *Annals New York Academy of Sciences*.
6. Miller, S. & Lazcano, A. "The Origin of Life- Did it occur at high temperatures? " *J. Mol. Evol.* **41**: 689-692 (1995)
7. Greenberg, J.M., A. Kouchi, et. al. "Interstellar dust, chirality, comets and the origins of life: Life from dead stars?" *Origins of Life*. **19**: 317 (1989)
8. Greenberg, J. M. "A story of interstellar dust – from dust to dust" *South African Journal of Science*. **92**: 416-419. (1996)
9. Davis, W.L. & McKay, C. P. "Origins of life: A comparison of theories and application to Mars." *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **26**: 61-73 (1996)
10. Greenberg, J.M. "The evidence that comets are made of interstellar dust" Comet Halley, Investigations, results, interpretations. Vol. 2: Dust, nucleus, evolution. Ed. J.W. Mason. New York: Ellis Horwood. 1990 (pp.100-111)
11. Greenberg, J.M. "Making a comet nucleus" *Astronomy and Astrophysics*. **330**:375-380 (1998)
12. Greenberg, J.M. & Remo , J.L. "Life and Death from comets" In: *The role of science in the third millennium*. Ed. K. Goebel. Word Scientific, 1996. Int. seminar on nuclear war and planetary emergencies, 20<sup>th</sup> session: the role of science in the third millennium, etc. Erce, Italy. 19-24 Aug. 1995
13. Becker, L., Poreda, R.J., & Bunch T.E.. "Fullerenes: An extraterrestrial carbon carrier phase for noble gases" *PNAS*. **27**(7): 2979-2983 (2000)
14. Greenberg, J.M & Shiabiea, O.M "Comets as a reflection of interstellar medium chemistry" Asteroids, comets, meteors. A. Milani et. al. eds. Netherlands: IAU. 1993 (pp. 327-342)
15. Matthews, G.N. "Dark Matter in the Solar System: Hydrogen Cyanide Polymers" *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **21**: 421-434 (1992)
16. Sorrell, W.H. "Interstellar Grains as amino acid factories and the origin of life" *Comments on Modern Physics*, Vol. 1 Part E. Singapore: OPA . 1999 (pp. 9-23)
17. Irvine, W.M. "Extraterrestrial organic matter: a review" *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* , In Press.

18. Shapiro R. *Orígenes. Lo que sabemos actualmente sobre el origen de la vida.* México: SALVAT. 1989
19. Orozco, F. *Análisis Químico Cuantitativo.* México, D.F.: Porrúa 1993. (p.188-189,299)
20. Aldana, M., Cázarez-Bush, F., Cocho Gil, G., Martínez-Mekler., G. "Primordial síntesis machines and the origin of the genetic code " *Physica A* **257**: 119-127 (1998)
21. Aldana, M., Cázarez-Bush, F., Cocho Gil, G., Martínez-Mekler., G. , García-Pelayo, R. "Primitive molecular machine scenario for the origin of the three base codon composition:" *origins of Life and Evolution of the Biosphere* **29**: 203-214 (1999)
22. Neckers, D. Y Doyle, M. *Química Organica.* CECSA: México, D.F. 1980. (p. 269-286)
23. Wingrove, A.S. Y Caret, R.L. *Química Orgánica.* México, D.F :HARLA. 1981 (p.207-223)
24. Challa, G. *Polymer Chemistry. An Introduction.* Gran Bretaña: Ellis Horwood. 1993 (p.12-32)
25. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Plastics, Resins, Rubbers, Fibers.* Vol 7. J. Interscience Publishers: John Wiley & Sons, Inc. : USA. 1972. (p. 361-422)
26. Elias, H.G., *Macromolecules. Synthesis, materials and technology.* Vol. 2. 2nd. New York: Plenum Press. 1984 (p.737-739)
27. Walling, Ch. *Free radicals in solution.* John Wiley & Sons, Inc.: New York. 1957. (p.539-549)
28. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Plastics, Resins, Rubbers, Fibers.* Vol 10. J. Interscience Publishers: John Wiley & Sons, Inc. : USA. 1972. (p. 145-150)
29. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Plastics, Resins, Rubbers, Fibers.* Vol 11. J. Interscience Publishers: John Wiley & Sons, Inc. : USA. 1972. (p. 702-716)
30. Vollmert, B. *La Molécula y la Vida.* España: GEDISA. 1998
31. M. Eigen, W. Gardiner et al., "The origin of the genetic information." *Scientific American*, **244**, (1981), pp. 78-94
32. Dawkins, R. *El gen egoísta. Las bases biológicas de nuestra conducta.* México: SALVAT
33. Dawkins, R. *El relojero ciego.* México: SALVAT
34. Monastersky, R. "The rise of life on Earth" *National Geographic*. **193**: 54-81. (1998)
35. Holland, H.D. "Evidence for life on earth more than 3850 million years ago" *Science*. **275**: 38-39 (1997)
36. Levine, J.S. *The photochemistry of atmospheres: earth, the other planets and the comets.* Academic Press: Orlando. 1985. pp. 3-38
37. Orgel, L.E. "The origin of life on the earth" *Scientific American*, Octubre, 1994. pp. 53-61
38. Cech, T.R. "The chemistry of self-splicing RNA and RNA enzymes" *Science*, **236**: 1532-1539 (1987)
39. Cech, T.R. "RNA as an enzyme" *Scientific American*. **255**: 64-75 (1991)
40. Noller, H.F., Hcfarth, V. y Zimniak, L. *Science*, **256**: 416-1419 (1992)
41. Priccioli, J.A., McConnell, T.S. et al. *Science*, **255**: 1420-1424 (1992)

39. Cech, T.R. "RNA as an enzyme" *Scientific American*. **255**: 64-75 (1991)
40. Noller, H.F., Hofferth, V. y Zimniak, L. *Science*, **256**: 416-1419 (1992)
41. Pricilli, J.A. , McConnell, T.S. et al. *Science*, **256**: 1420-1424 (1992)
42. Gilbert, W. "The RNA world" *Nature* **319**: 618-625 (1986)
43. Gesteland R.F, RNA world: the nature of RNA suggest a prebiotic RNA world. Cold Spring harbor Monograph Series, 24, N.Y.: 1993.
44. H.L. Sleeper, R. Lohmann y L.W. Orgel. *J. Mol. Evol.* **13**: 231-245 (1979)
45. Robert, F. "Las primeras moléculas orgánicas" *Mundo científico*. **103**: 640-651 (1991)
46. M.P. Bernstein, S.A. Sandford y J. Allamandoia, Life's far-flung raw materials. *Scientific American*, Julio, 1999 ( pp. 26-33)
47. Laszlo, P. "Las arcillas en química orgánica" *Mundo Científico*, **102**: 552-561 (1991)
48. Aguilera, J.A. "Luces y sombras sobre el origen de la vida" *Mundo Científico*, **136**: 508-519 (1993)
49. Córdova, N.J., Ermentrout, B., Oster, G. F. Dynamics of single-motor molecules: the thermal ratchet model. *Proc Natl. Acad. Sci.*, **89**: 339-344 (1992)
50. Cocho, G., & Cruz, A.L. "Polymerization and Replication Processes in the interstellar medium" Trabajo presentado en la Gordon Conference on the Origin of Life ( New Hampshire: julio 2000)
51. Risken, H. The Fokker-Planck Equation: Methods of Solutions and Applications. Berlin: Springer Verlag. 1989
52. Evans, J.W. Random and cooperative sequential adsorption. *Reviews of Modern Physics*. **65** (4): 1281-1308. (1993)
53. Krim, J. Friction at the Atomic Scale. *Scientific American*. **275** (4): 48-56. (1996)
54. Bader, J.S., Hammond, R.W. et al. DNA transport by a micromachined Brownian Ratchet device. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America* **96** (23): 13165-13169. (1999)
55. van Oudenaarden, A & Boxer, S.G. Brownian Ratchets: Molecular separations in lipid bilayers supported on patterned arrays. *Science*. **285**: 1046-1048. (Agosto, 1999)
56. Kittel, C., Knight W.D. & Ruderman, M.A. Mechanics. Berkeley Physics Course. Vol.1 USA: McGraw-Hill. 1970 (p. 102-106)