



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Posgrado en Astrofísica
Instituto de Ciencias Nucleares

Impacto de la radiación UV de estrellas tipo enana M sobre la química prebiótica de un planeta potencialmente habitable: El caso de la adenina

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS (ASTROFÍSICA)

PRESENTA:

MSc. Marion Zulema Armas Vázquez

TUTORA PRINCIPAL:

Dra. Antígona Segura Peralta
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

COMITÉ TUTOR:

Dra. Yilen Gómez Maqueo (Instituto de Astronomía, UNAM)
Dra. Leticia Carigi (Instituto de Astronomía, UNAM)
Dr. Luis Aguilar (Instituto de Astronomía de la UNAM de Ensenada)

Ciudad Universitaria, CD.MX, Agosto 2023



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.

Dedicatoria

A mi mamá que me ha enseñado a luchar por lo que se quiere.

A mi papá, no pude compartir contigo este logro, pero sé que estarías feliz.

Agradecimientos

Al programa de becas de posgrado de CONACYT.

Al apoyo de MA, AS y AM-R PAPIIT (UNAM) No. IN110420.

A mi asesora de tesis, la Dra. Antígona Segura que ha sido una inspiración en muchos aspectos, por todo su apoyo y a quien considero una amiga. Me siento muy afortunada de que me hayas aceptado en tu equipo, no tengo palabras para agradecerte todas tus enseñanzas, te admiro y te aprecio mucho.

A Ernesto López Cacho mi pareja, que me ha motivado mucho en este proceso y ha estado en los momentos más difíciles y también en los buenos, te quiero mucho.

A la Dra. Cristina González Espinoza, por su valiosa asesoría en química computacional y por todo su apoyo.

Al Dr. Alejandro Heredia Barbero, por su asesoría en la parte de química prebiótica.

A mi comité tutor, que estuvieron al pendiente de todo el proceso y me brindaron su apoyo y sabios consejos.

A mis hermanos académicos, Laura, Paty, Arturo, Miguel y Mónica a quienes admiro mucho y con quienes he tenido la oportunidad de compartir esta etapa.

A mis sinodales por tomarse el tiempo de leer mi tesis y hacerme sus valiosas sugerencias.

A mi sobrino Erick.

A mi perrito Logan por darme todo su amor incondicional y acompañarme durante el proceso de mi proyecto y a mi gatito Venom por acompañarme en mis desvelos escribiendo la tesis. Ellos no lo saben pero su sola presencia ha sido un apoyo emocional enorme.

I. Contenido

I. Contenido	3
II. Resumen	7
III. Introducción	8
3.1 Objetivo.....	13
3.2 Objetivos particulares	13
IV. Marco Teórico	15
4.1 Química prebiótica	15
4.2 Síntesis prebiótica de la adenina	18
4.2.1 Diaminomaleonitrilo (DAMN)	21
4.2.2 Diaminofumaronitrilo (DAFN)	21
4.2.3 4-aminoimidazol-5-carbonitrilo (AICN)	22
4.3 Interacción de la radiación ultravioleta (UV) con moléculas de importancia biológica	24
4.4 Características de las estrellas enanas M	27
4.5 Habitabilidad planetaria	30
4.5.1 Definición de zona habitable (ZH).....	33
4.5.2 Planetas habitables alrededor de estrellas enanas M.....	34
4.5.3 Características de la Tierra joven.....	36
4.5.4 Tipos de atmósferas.....	38
V. Metodología	40
5.1 Planteamiento del sistema de ecuaciones de la ruta de síntesis de adenina	40
5.2 Código para calcular el rendimiento de adenina	44
5.2.1 Método Runge-Kutta.....	45
5.3 Obtención de la constante de fotólisis (J)	47

5.3.1 Obtención del flujo de fotones ultravioleta $I(\lambda)$ que llegarían a la superficie de un planeta potencialmente habitable (PPH)	49
5.3.2 Modelo ATMOS	50
5.3.3 AD Leonis.....	51
5.3.4 Próxima Centauri	51
5.3.5 Sol joven.....	52
5.3.6 Lámpara de emisión ultravioleta (UV).....	52
5.4 Determinación teórica de los coeficientes $\sigma(\lambda)$ y k	53
5.4.1 Métodos de química computacional.....	54
5.4.2 Obtención del coeficiente de absorción: Sección transversal $\sigma(\lambda)$	54
5.4.2.1 Obtención del coeficiente de absorción molar ϵ	55
5.4.3 Obtención del coeficiente: constante de velocidad (k).....	57
5.4.3.1 Método computacional para obtener k	60
5.5 Cálculo de la concentración de DAMN en la Tierra joven.....	62
VI. Resultados	64
6.1 Radiación ultravioleta en la superficie de un PPH	64
6.2 Coeficientes de absorción $\sigma(\lambda)$	67
6.3 Tasas de fotólisis (J)	70
6.4 Constante de velocidad (k).....	71
6.5 Abundancias de adenina	74
VII. Discusión.....	79
7.1 Reacciones químicas y ruta de síntesis de adenina	80
7.2 Tasas de fotólisis y el papel de la radiación ultravioleta en la química prebiótica en planetas alrededor de enanas M	83
7.3 Experimentos frente a modelos teóricos	84
VIII. Conclusiones	87

IX. Referencias	89
X. Apéndice	98
10.1 Código que calcula el rendimiento de adenina.....	98

Índice de tablas

Tabla 1. <i>Tasas de fotólisis</i>	49
Tabla 2. <i>Concentraciones de CO₂ y N₂ para 3 atmósferas</i>	64
Tabla 3. <i>Intensidad de fuerza del oscilador (f)</i>	67
Tabla 4. <i>Tasa de fotólisis (J)</i>	71
Tabla 5. <i>Parámetros termodinámicos</i>	73
Tabla 6. <i>Energías relativas (energía de activación (E_a) y ΔS_{BS→TS})</i>	73
Tabla 7. <i>Constante de velocidad (k)</i>	74
Tabla 8. <i>Abundancia de adenina (en número de moléculas por cm³)</i>	75
Tabla 9. <i>50% de rendimiento de AICN</i>	84

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama del código	13
Figura 2. Estructura del ADN ARN.....	17
Figura 3. Nucleótido.	18
Figura 4. Rutas de producción de nucleobases de purina a partir de formamida	20
Figura 5. Perfiles de reacción para la formación de adenina a partir de AICN y HCN.....	23
Figura 6. Transiciones electrónicas entre orbitales moleculares.	26
Figura 7. Estructura de las moléculas de la ruta de síntesis de adenina.....	27
Figura 8. Interior de estrella enana roja	28
Figura 9. Cuello de botella para la habitabilidad.	31
Figura 10. Zona habitable (ZH)	34
Figura 11. Escala del tiempo geológico de la Tierra.	37
Figura 12. Ruta de síntesis de adenina desencadenada por fotones UV.	41
Figura 13. Ejemplo de una salida del código	45
Figura 14. Parámetros de entrada para calcular la constante de fotólisis (J).	48
Figura 15. Representación de la barrera de energía (energía de activación).....	59

Figura 16. Flujo UV de Próxima Centauri que llegarían a la superficie de Próxima b	65
Figura 17. Flujo UV de AD Leonis (de una fulguración y de su estado tranquilo) que llegaría a la superficie de Próxima b.....	66
Figura 18. Flujos UV y secciones eficaces (rectas).....	69
Figura 19. Barreras de energía.....	72
Figura 20. Resultados de los rendimientos en fase gaseosa	77
Figura 21. Resultados de los rendimientos en medio acuoso.....	78

II. Resumen

En este trabajo se evaluó con herramientas computacionales (código fotoquímico “ATMOS”, programas de química computacional “ORCA” y Q-Chem” así como un código realizado para calcular las abundancias químicas de una ruta de síntesis de adenina) el impacto de la radiación UV (entre 100 y 400 nm) en una ruta de síntesis abiótica de adenina previamente propuesta (Szabla et al., 2014b). Se consideraron las condiciones atmosféricas y de radiación UV que podría tener un planeta potencialmente habitable (PPH) alrededor de: 2 estrellas enanas M activas (AD Leonis y Próxima Centauri), el Sol joven, así como el máximo de una fulguración energética emitida por AD Leonis. Realicé un código para obtener las abundancias de la ruta de síntesis de adenina y mediante métodos de química computacional se calcularon las tasas de los coeficientes de reacción (tasa de fotólisis J y constante de velocidad k) para entradas del código de las moléculas intermedias (DAMN, DAFN y AICN). Además de las fuentes UV estelares se usó el espectro UV de una lámpara de mercurio para comparar los resultados teóricos con los experimentos realizados con lámparas. El flujo UV superficial se calculó mediante el modelo fotoquímico ATMOS del “Laboratorio Planetario Virtual” (VPL) para atmósferas de $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$. De acuerdo con los resultados obtenidos, se encontró que los experimentos con lámparas de emisión ultravioleta pueden estar subestimando la producción por fotólisis de moléculas de importancia prebiótica. Se encontró que las reacciones de fotólisis son rápidas, con un rendimiento del 50% de AICN en 10 segundos para el Sol joven y en ~ 1 hora para el planeta Próxima Centauri b. Los planetas alrededor de las enanas M activas pueden proporcionar el entorno más favorable para la producción de compuestos relevantes para los orígenes de la vida mediada por la radiación UV. La reacción cinética $\text{AICN} + \text{HCN} \rightarrow \text{adenina}$ es el cuello de botella de toda la ruta, con constantes de velocidad $< 10^{-23} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

III. Introducción

En los últimos años se ha tenido un gran avance en la detección de exoplanetas, hasta el día de hoy (27 de enero del 2022) se han podido confirmar más de 5200 (exoplanets.nasa.gov). Con el reciente lanzamiento del telescopio espacial JWST (el 24 de diciembre del 2021) habrá muchos esfuerzos para la caracterización de esos planetas y sus atmósferas.

Como se explica en la sección 4.5, algunos de estos exoplanetas podrían tratarse de planetas potencialmente habitables (PPH), es decir, planetas que reúnen las condiciones para la aparición de vida. Un PPH, a efectos de este trabajo, está compuesto por hierro y silicatos (también se le llama rocoso o terrestre), con agua líquida sobre su superficie, atmósfera y que orbita en la zona habitable (Kopparapu et al., 2013) de su estrella. Los modelos de interiores de exoplanetas fijan los límites de los planetas rocosos en torno a 2 radios terrestres ($2 R_{\oplus}$) (Seager et al., 2007; Zeng y Sasselov, 2013). Este número (o uno cercano a él) se utiliza a menudo como límite para clasificar una muestra detectada de exoplanetas como rocosos o terrestres (súper Tierras), incluso cuando no hay mediciones de la masa planetaria necesarias para constreñir su composición.

Entre los objetivos de la astrobiología se encuentra evaluar si los procesos que condujeron a la formación de los primeros seres vivos (ver sección 4.1) podrían ocurrir en otras partes del universo, en particular, en planetas que orbitan otras estrellas (exoplanetas). Debido a que la vida en la Tierra es el único ejemplo de vida que conocemos, muchos estudios sobre su origen se centran en las condiciones ambientales en las que pudo darse la química prebiótica, así como en la búsqueda de rutas plausibles de síntesis abiótica de moléculas fundamentales para la vida (p.e. Cleaves, 2013; McCollom, 2013). En este sentido, las simulaciones experimentales han demostrado que los aminoácidos, los nucleótidos, los carbohidratos y otros componentes esenciales de los seres vivos pueden formarse de manera abiótica en condiciones geoquímicas plausibles de la Tierra joven (p.e. Cleaves, 2013; McCollom, 2013; Ruiz-Mirazo et al., 2014; Kitadai and Maruyama, 2018; Yadav et al., 2020). Por otro lado, existen trabajos como los realizados por oba et al. (2019), donde sugieren que entornos de formación de estrellas y planetas pueden ser lugares propicios para la formación de moléculas de importancia prebiótica. En su trabajo simularon las condiciones de análogos de hielo del medio interestelar, obtuvieron varios

tipos de moléculas heterocíclicas con más de 2 nitrógenos, entre las cuales se encuentran 6 nucleobases (timina, uracilo, citosina, hipoxantina, xantina y adenina), esto lo lograron tras irradiar una muestra de moléculas simples (H_2O , CO , NH_3 , CH_3OH) a una temperatura de 10 K con la radiación de una lámpara ultravioleta.

Una condición necesaria para la síntesis de moléculas de importancia prebiótica es una fuente de energía que induzca las reacciones químicas (descargas eléctricas, temperatura, radiación etc.). Durante el Eón Arcaico (aproximadamente hace 3.7 Ga), la superficie de la Tierra estaba expuesta a mayores dosis de radiación UVC (200- 280 nm) y UVB (280- 315 nm) por falta de una capa de ozono en su composición atmosférica (p.e. Cockell, 1998; Ranjan et al., 2017; Ranjan and Sasselov, 2016), así como a la mayor actividad del Sol en el ultravioleta (Ribas et al., 2010; Claire et al., 2012) en comparación con la radiación ultravioleta actual.

Puesto que los ambientes de exoplanetas que orbitan algunos tipos espectrales de estrellas pudieran ser muy similares a los de la Tierra joven, en particular por la radiación ultravioleta que puede alcanzar sus superficies, este trabajo se enfoca en el impacto que puede tener la radiación ultravioleta en la formación de moléculas prebióticas en la superficie de un PPH en condiciones como las que pudieron darse en la Tierra arqueana. Es posible que existan otras fuentes de energía para la química prebiótica en un PPH, sin embargo, la radiación ultravioleta emitida por las estrellas, es una variable que puede obtenerse fácilmente a partir de observaciones astronómicas, y por lo tanto, es posible estudiar su potencial como motor de reacciones químicas relevantes para los orígenes de la vida en los exoplanetas. En particular, los ambientes planetarios alrededor de estrellas enanas M (sección 4.4) son de interés para el presente estudio, debido a que son las estrellas más abundantes dentro de la secuencia principal, ya que conforman alrededor del 70% de estrellas en el vecindario solar (p.e. Bochanski et al., 2010; Reid et al., 1997). Este tipo de estrellas comúnmente hospedan sistemas planetarios de baja masa (p.e. Tuomi et al., 2019). Algunos estudios basados en la fotometría de tránsito de Kepler (p.e. Mulders et al., 2015) han encontrado que las estrellas enanas M tienen 3.5 veces planetas más pequeños (entre 1 y $2.8 R_{\oplus}$) que las estrellas de tipo espectral F, G y K de la secuencia principal. Por su parte, para las zonas habitables de las enanas M, Dressing y Charbonneau (2015) calculan una tasa de ocurrencia de 0.24 planetas del tamaño de la Tierra (entre 1 y $1.5 R_{\oplus}$) y de 0.21

súper-Tierras (entre 1.5 y 2 R_{\oplus}), considerando los límites empíricos de la zona habitable descritos en Kopparapu et al. (2013).

Otra característica importante de las estrellas enanas M, es que permanecen dentro de la secuencia principal un tiempo suficientemente largo (>10 Gy), en el cual se podría dar la posibilidad de que en alguno de sus planetas pudieran surgir las condiciones que promovieran una química prebiótica. Por otro lado, aunque estas características pueden retratar a las enanas M como buenas candidatas para albergar PPH, también poseen otras propiedades que pueden jugar en contra de la aparición de vida en sus planetas (p.e. Scalo et al., 2007; Shields et al., 2016a; Tarter, 2006). Una de las controversias es el papel de la radiación UV ($100 < \lambda < 350$ nm) en la habitabilidad de los planetas, ya que puede promover reacciones prebióticas relevantes pero también tiene la energía para destruir las moléculas que sustentan la vida (véase Segura (2018) y sus referencias). Las enanas M tienen una peculiar emisión ultravioleta producida por sus cromosferas que supera la esperada de una fotosfera estelar emisora como la de un cuerpo negro y muestra una distribución de energía plana dominada por líneas de emisión (p.e. France et al., 2013).

Además de la emisión en su estado tranquilo, las enanas M tienen emisiones cortas (de minutos a pocas horas) y repentinas de alta energía ($< 10^{33}$ ergs) llamadas “fulguraciones” (en inglés se les conoce como “flares”) que aumentan el flujo XUV (rayos X + UV extremo, 0.1-100 nm, (Ribas et al., 2005)) de la estrella (p.e. Audard et al., 2000; Davenport et al., 2016; Hawley et al., 2014). Debido a la alta actividad en el ultravioleta de las estrellas enanas M, sus ambientes son considerados para algunos trabajos como dañinos para la habitabilidad planetaria (p.e. Shields et al., 2016a), mientras que en otros se evalúa la posibilidad de que ésta actividad ultravioleta podría actuar como catalizador al cambiar el potencial químico de especies químicas precursoras de moléculas de importancia prebiótica que se encontraran en la superficie de un PPH, y desencadenar la formación de éstos compuestos (p.e. Rugheimer et al., 2015; Rimmer et al., 2018; Günther et al., 2020).

Una razón por la cual la radiación ultravioleta se considera perjudicial para los seres vivos, es porque la radiación ultravioleta rompe enlaces covalentes que son los más comunes para la química orgánica, inhibe la fotosíntesis, induce la destrucción del ADN y causa daños a una amplia variedad de proteínas y lípidos “en particular, la radiación ultravioleta entre 200 y 300 nm se vuelve energéticamente muy dañina para la mayoría de

los sistemas biológicos terrestres” (Lindberg y Horneck, 1991). Sin embargo, hay estudios que muestran la importancia de la radiación ultravioleta en la formación de moléculas fundamentales que constituyen a los seres vivos (p.e. Beckstead et al., 1995; Buccino et al., 2006). Como se explica en la sección 4.3 existen mecanismos mediante los cuales la radiación ultravioleta puede afectar la química de moléculas pequeñas y por lo tanto también podría impulsar reacciones de importancia prebiótica, rompiendo sus enlaces moleculares (fotólisis) produciendo electrones secundarios (fotoionización) y excitando moléculas fuera de su estado basal (fotoexcitación) (p.e. Ranjan and Sasselov, 2016). Además, comparado con las reacciones químicas entre moléculas en su estado basal, existe una variedad de reacciones fotoquímicas que pueden ocurrir a partir de los estados electrónicos excitados de las moléculas, como son: transferencia de carga, isomerizaciones, tautomerizaciones, disociación, adición, sustitución, etc., así como rutas hacia las moléculas fundamentales de la vida, por ejemplo la formación de purinas utilizando radiación ultravioleta sobre una solución acuosa de HCN (e.g. Ferris et al., 1978a).

A pesar de que hay estudios experimentales de química prebiótica (p.e. Barks et al., 2010; Ferris and Hagan, 1984; Ranjan and Sasselov, 2016) donde se utiliza radiación ultravioleta como fuente de energía en condiciones de la Tierra joven, algunos de estos trabajos usan lámparas que no reproducen (en intensidad y en ancho de banda) la radiación ultravioleta del Sol joven ni el ambiente ultravioleta de planetas alrededor de estrellas enanas M, tal como es señalado en Ranjan y Sasselov (2016). En Ranjan et al. (2017) se reconoce la necesidad de realizar experimentos para restringir el posible papel de los rayos UV en la química prebiótica en PPH alrededor de enanas M. El primer esfuerzo en conectar la posible química prebiótica de un planeta rocoso con el ambiente UV de otras estrellas aparte del Sol, fue realizado por Rimmer y colaboradores (2018), quienes concluyeron que el flujo UV de las enanas M en su estado base no era suficiente para impulsar la química prebiótica, pero el UV producido por la actividad cromosférica estelar (fulguraciones) podría dar lugar a reacciones químicas relevantes para los orígenes de la vida.

El objetivo de este trabajo es evaluar el potencial de la radiación ultravioleta como impulsora de reacciones de importancia prebiótica en un PPH con atmósfera de CO₂-N₂-H₂O alrededor de enanas M y en consecuencia determinar si la radiación ultravioleta como fuente de energía sería más o menos eficiente en planetas que orbitan alrededor de estrellas

enanas M que en la Tierra joven debido a la radiación ultravioleta proveniente del Sol o la radiación ultravioleta de una lámpara de mercurio. Para ello se consideraron los casos en que un PPH orbite enanas M (AD Leonis y Proxima Centauri), el de un planeta similar a la Tierra arqueana alrededor del Sol joven, así como el máximo de una fulguración emitida por AD Leonis, además se consideró el espectro ultravioleta de una lámpara de mercurio para abordar las cuestiones que plantean Ranjan y Sasselov (2016) respecto al uso de lámparas en experimentos de química prebiótica y ver si son una buena aproximación de ambientes realistas de radiación ultravioleta.

Se escribió un código que modela una ruta de síntesis abiótica de adenina impulsada por radiación ultravioleta (Figura 1), el planteamiento del código se explica en las secciones 5.2 y 5.2.1 . El código calcula la abundancia de cada una de las moléculas de la ruta de síntesis en el tiempo. El apantallamiento (bloqueo) de la radiación ultravioleta debida a la atmósfera de N_2 y CO_2 se calculó mediante el modelo fotoquímico ATMOS mientras que el análisis de los parámetros de las reacciones químicas de la ruta de síntesis de adenina (ver sección 5.1) se calcularon usando modelos químicos DFT (teoría funcional de la densidad) mediante los software de química computacional Q-Chem y ORCA.

La ruta de síntesis de adenina que modelamos (Figura 12) está basada en varios estudios de diferentes grupos de investigación en química prebiótica (p.e Sanchez et al., 1968a; Roy et al., 2007; Glaser et al., 2007; Barks et al., 2010). Estos grupos han estudiado la producción de adenina en diferentes condiciones ambientales y han encontrado que diaminomaleonitrilo (DAMN), diaminofumaronitrilo (DAFN) y aminoimidazol-carbonitrilo (AICN) podrían ser moléculas intermedias en la ruta de la síntesis abiótica de adenina (ver secciones 4.2, 4.2.1, 4.2.2 y 4.2.3) y que además dichas moléculas podrían ser activadas por radiación UV, incluso algunos autores mencionan que no existe evidencia de que el proceso de isomerización que va de la molécula DAMN hacia la molécula DAFN se pueda llevar a cabo sin la intervención de fotones UV (Szabla et al., 2014). Los grupos que han analizado esta ruta de forma computacional han encontrado que la interacción con radiación UV baja las barreras de energía (p.e. Roy et al., 2007), lo cual facilitaría las reacciones de la ruta de síntesis usada para éste trabajo.

3.1 Objetivo

Evaluar si la radiación ultravioleta (UV) emitida por una muestra de estrellas (enanas M principalmente) sería suficiente para desencadenar una química prebiótica en un planeta potencialmente habitable (PPH) con atmósfera de $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$.

3.2 Objetivos particulares

- I. Escribir un código que obtenga la abundancia de adenina debido al flujo de fotones ultravioleta (flujo UV) de AD Leonis, Próxima Centauri y el Sol joven para un exoplaneta con condiciones como de la Tierra joven.

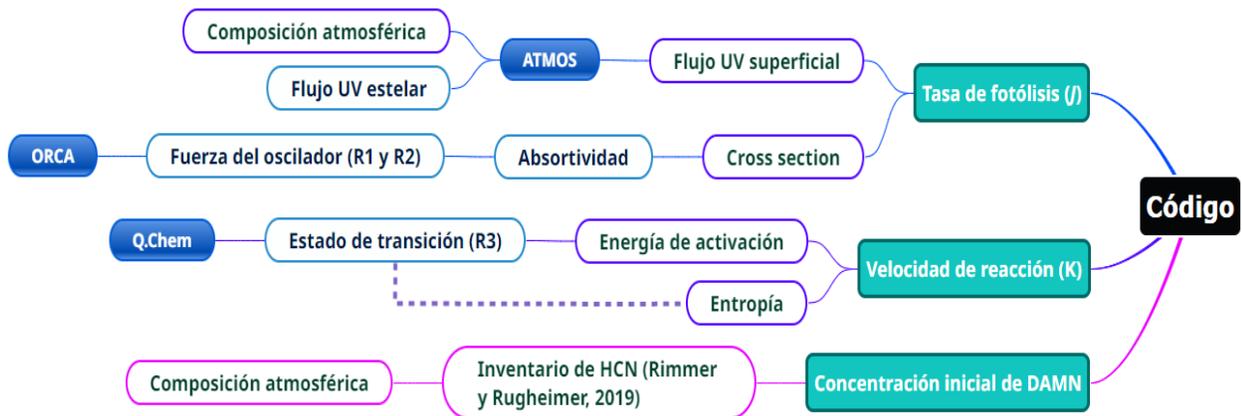


Figura 1. Diagrama del código

Muestra las condiciones iniciales (casillas en color turquesa) que se tienen que ingresar en el código que obtiene la abundancia de adenina debido a un flujo UV. El diagrama también muestra los cálculos (casillas contorno azul) y herramientas (casillas en azul sólido) para realizar dichos cálculos. Las casillas con contorno violeta indican cálculos a realizar que no necesitan de herramientas especializadas, sin embargo, son cálculos basados en resultados publicados.

- II. Obtener los coeficientes J (tasa de fotólisis) y k (constante de velocidad) necesarios para correr el código (ver Figura 1).

Para obtener J :

Determinar mediante el código ATMOS, la cantidad de fotones ultravioleta que llegarían a la superficie de un planeta potencialmente habitable (Flujo UV superficial) con atmósferas compuestas de CO_2 , N_2 y H_2O , tomando la radiación de las siguientes muestras de estrellas: Sol joven, Próxima Centauri y AD Leonis.

Calcular mediante métodos de química computacional los espectros electrónicos para obtener las secciones eficaces $\sigma(\lambda)$ o también llamadas “cross section” de las moléculas involucradas en reacciones por fotólisis de la ruta de síntesis de adenina.

Para obtener k :

Calcular mediante herramientas de química computacional los estados de transición (TS) así como los parámetros energéticos y termodinámicos (entropía, energías, etc) de las reacciones dirigidas por cinética química de la ruta de síntesis de adenina.

IV. Marco Teórico

4.1 Química prebiótica

Cómo se originaron los primeros seres vivos y si los procesos que condujeron a su formación se podrían llevar a cabo en otros ambientes estelares y planetarios son preguntas que hasta el día de hoy siguen vigentes. Un área de investigación muy activa dentro de la química prebiótica, es el estudio de rutas de síntesis químicas que derivan en la formación de moléculas esenciales para los seres vivos a partir de compuestos abióticos. La mayoría de estos estudios se inspiran en los experimentos realizados por Miller y Urey en 1953 (Miller and Urey, 1959), quienes sintetizaron moléculas orgánicas simples a partir de sustancias inorgánicas en condiciones que pudieron presentarse en la Tierra joven hace aproximadamente 3800 millones de años. Incluso hay estudios previos, como los realizados por Alfonso L. Herrera, que en su libro “Biología y plasmogenia” impreso en 1924, hace mención de que la “sustancia orgánica” (hidratos de carbono y proteínas) provienen de lo que él llama “moléculas complejas” compuestas de: carbono, agua y sales minerales (p.e. Herrera, 1924; Cleaves et al., 2014). Más tarde, en (1961) Oro y Kimball lograron obtener purinas, ribosa y desoxirribosa, que forman parte de los nucleótidos del ADN y ARN.

Desde entonces hasta nuestros días se han realizado numerosos experimentos de éste tipo mostrando que es posible sintetizar componentes esenciales para los seres vivos como son: aminoácidos, nucleótidos, carbohidratos y otros bajo una variedad de condiciones simuladas (temperatura, composición atmosférica entre otras) que pudieron darse en la Tierra durante el Eón arqueano, cuyo periodo se presume entre hace 3800 millones de años hasta hace 2500 millones de años (p.e. Young, 2009).

En muchas de las investigaciones y experimentos sobre química prebiótica se ha propuesto al ácido cianhídrico (HCN) como molécula de inicio por su capacidad de polimerizarse y formar biomoléculas de manera abiótica (p.e. Yadav et al., 2020). La existencia de HCN en la Tierra arqueana está respaldada en que se puede sintetizar bajo una variedad de condiciones a partir de muchas mezclas de gases como son (CO-N₂-H₂) y (CO₂-N₂-H₂O) (p.e. Ferris and Hagan, 1984): en fase de congelación eutéctica (p.e. Orgel, 2004), por reacciones fotoquímicas (p.e. Tian et al., 2011; Zahnle, 1986), por descargas

eléctricas (p.e. Stribling and Miller, 1987), y durante impactos de cometas o asteroides (p.e. Ferus et al., 2017; Todd and Öberg, 2020). Los estudios sugieren que los procesos de oligomerización del HCN tuvieron lugar en disoluciones de HCN en la Tierra joven (por ejemplo, en lagunas y playas secas) (p.e. Miyakawa et al., 2002). Otros estudios sugieren que la oligomerización podría tener lugar en la fase gaseosa (p.e. Jung and Choe, 2013) debido a que esta se ha detectado en nubes interestelares (p.e. Irvine, 1999), en cometas (p.e. Rodgers and Charnley, 1998; Magee-Sauer et al., 1999) así como en la atmósfera de Titán (p.e. Tanguy et al., 1990) el mayor satélite de Saturno

Existen otras moléculas derivadas del HCN que también son utilizadas como materiales de inicio para la síntesis de moléculas de importancia prebiótica, como es el caso de la formamida (CH_3NO) y el diaminomaleonitrilo (DAMN), este último es un tetrámero ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4$) del HCN producto de su oligomerización, ya que entre ambas contienen los cuatro elementos necesarios (C, H, O, N) presentes en las moléculas relevantes de todos los seres vivos, además de su probable disponibilidad durante el eón Arqueano, relativa estabilidad, versatilidad de reacción y baja volatilidad comparada con el agua (Barks et al., 2010; Szabla et al., 2014; Ferris & Hagan, 1984).

Un aspecto importante, es saber que tan disponibles estuvieron los elementos biogénicos (carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, fósforo y azufre) durante la etapa prebiótica, por lo cual la composición atmosférica y geológica tuvo que jugar un papel importante. Composiciones atmosféricas de agua (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), nitrógeno (N_2) y metano (CH_4), son consideradas para la obtención de materia prima para la formación de compuestos simples como el ácido cianhídrico o también conocido como cianuro de hidrógeno (HCN) y formamida (CH_3NO), que como se mencionó anteriormente, fueron probablemente los materiales iniciales, a partir de los cuáles se desencadenarían las reacciones de síntesis de carbohidratos, bases nitrogenadas, aminoácidos, etc.

Existen muchas moléculas importantes en los seres vivos, como los actuales fosfolípidos los cuales forman parte de las membranas de las células, los ácidos grasos, los ácidos di y tri carboxílicos que forman parte de los procesos metabólicos, las porfirinas que se encuentran en los pigmentos biológicos (como la clorofila, la melanina y la hemoglobina), el adenosín trifosfato o trifosfato de adenosina (ATP), los azúcares, los aminoácidos, así como las bases nitrogenadas (adenina, guanina, citosina, timina y uracilo)

las cuales forman parte de los ácidos nucleicos como el ADN, ARN (Figura 2). Sin embargo, las biomoléculas centrales para los seres vivos son el ADN (ácido desoxirribonucleico), el cual se encarga de almacenar la información genética (dicha información se expresa en proteínas) y el ARN (ácido ribonucleico) que es un eslabón entre el ADN y las proteínas debido a que lleva la información genética guardada en el ADN a la maquinaria molecular para la síntesis de proteínas (Negrón Mendoza et al., 2018).

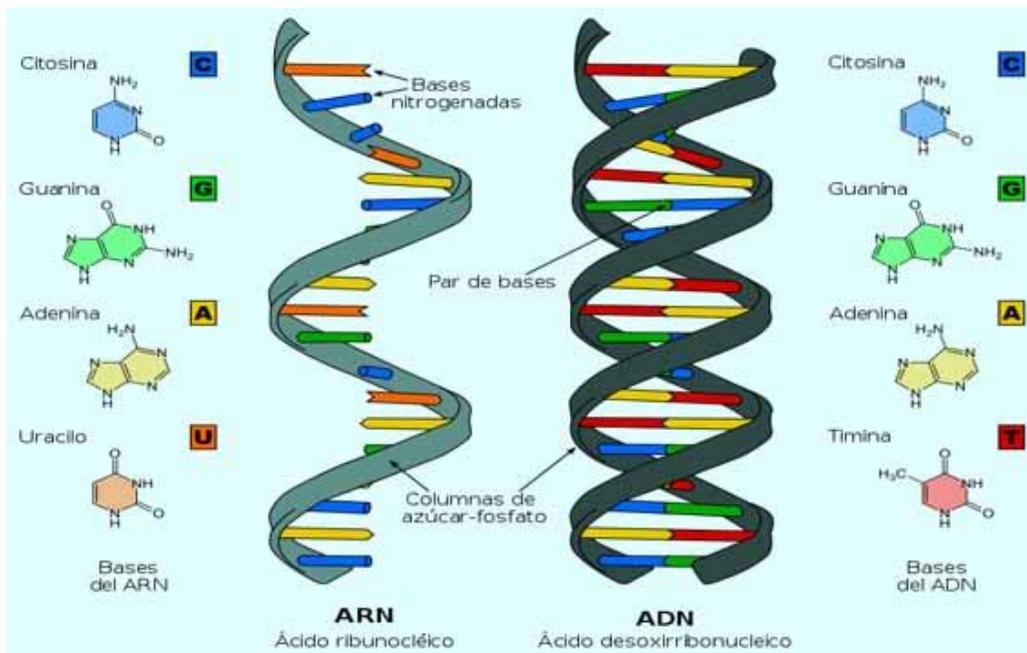


Figura 2. Estructura del ADN ARN

Imagen obtenida de: <https://biologia.literaturamagica.net/acidos-nucleicos-adn-y-arn/>

Como menciona Negrón Mendoza (2018), un problema crucial para los estudios del origen de la vida, es la especulación y comprobación de que los primeros organismos contenían proteínas o ARN, o ambas. El descubrimiento de la actividad catalítica del ARN en ciertas moléculas es un indicio de que el ARN pudo funcionar también como proteína, lo cual de ser cierto implicaría que los primeros organismos estaban formados de ARN y con el tiempo la vida cambiaría a ADN y proteínas que son capaces de llevar a cabo el almacenamiento de la información genética y catálisis de forma más precisa. A ésta

hipótesis se le conoce como “El mundo del ARN” y fue propuesta por Gilbert (1986), dice que los primeros polímeros de proto-ARN pudieron estar formados sólo de nucleobases de purina (adenina, guanina). Por lo anterior, las purinas y en particular la adenina son de especial interés para los estudios sobre química prebiótica.

4.2 Síntesis prebiótica de la adenina

La adenina es una base nitrogenada que forma parte de los bloques constructores tanto de ADN como de ARN, estos bloques constructores se conocen como nucleótidos y están formados por un grupo fosfato, una azúcar y una base nitrogenada (Figura 3).

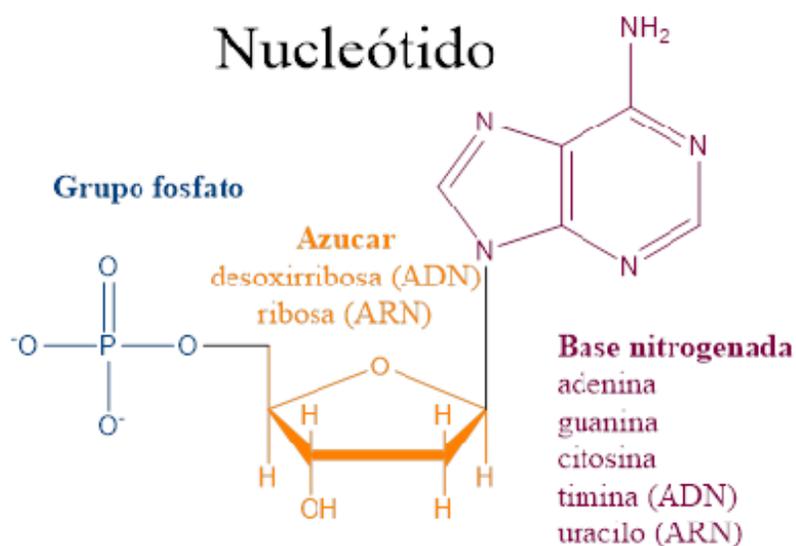


Figura 3. Nucleótido.

Son los bloques constructores del código genético (ARN/ADN) que forma parte de todas las formas de vida en la Tierra. La adenina es una base nitrogenada que se encuentra en algunos nucleótidos de una cadena de ARN/ADN y por lo tanto es uno de los objetivos importantes en los estudios de química prebiótica. Figura hecha con el programa: ChemDraw Professional program.

Una característica interesante de la adenina, es que 5 moléculas de cianuro de hidrógeno (HCN) podrían formar una molécula de adenina, ya que está compuesta por 3

hidrógenos (H), 5 carbonos (C) y 5 nitrógenos (N) en una configuración de dos anillos unidos (un pentágono y un hexágono) con enlaces simples (—) y enlaces dobles (=) conjugados (ver figura 3), la molécula que se muestra como ejemplo de base nitrogenada corresponde a la configuración de la adenina). Como se menciona en la sección 4.1, trabajos teóricos y experimentales han demostrado que el ácido cianhídrico (HCN) era una molécula clave para la formación de compuestos de importancia prebiótica, entre los cuales se encuentra la adenina y sus posibles precursores (p.e. Mizutani et al., 1975; Ferris et al., 1978a; Voet and Schwartz, 1983; Ferris and Hagan, 1984; Kikuchi et al., 2000; Glaser et al., 2007; Colín-García et al., 2009; Jung and Choe, 2013; de la Fuente et al., 2014; Nandi et al., 2018).

Oró y Kimball (1961) fueron los primeros en reportar la síntesis abiótica de adenina, ellos lograron obtener un rendimiento de adenina del 0.5% después de calentar por varios días una disolución de HCN (>1.0 M) a 70°C. Desde entonces se han realizado numerosos experimentos logrando la síntesis abiótica de adenina a partir de la polimerización del HCN bajo distintas condiciones. Ferris y colaboradores (1978b) detectaron 0.04% de adenina a partir de 1M de NH₄CN manteniéndolo en la oscuridad a temperatura ambiente durante 4-12 meses. Otro ejemplo particularmente sorprendente fue el realizado por Levy y colaboradores (2000) quienes detectaron 0.035-0.04% de adenina a partir de una disolución de HCN amoniacal congelada por 25 años a las temperaturas de -20°C y -78°C simulando procesos sintéticos prebióticos en la luna de Júpiter llamada Europa. Por otro lado, un experimento de interés para este estudio, fue el realizado por Barks y colaboradores en (2010), esto es por que lograron aumentar 15 veces el rendimiento de adenina al usar como fuente de energía la radiación ultravioleta (alrededor de 254 nm) de una lámpara de mercurio, ellos calentaron una solución de formamida a 130°C durante 48 horas, los experimentos los realizaron con y sin radiación ultravioleta, además utilizaron los catalizadores pirofosfato de sodio (Na₄P₂O₇) y carbonato de calcio (CaCO₃) que también fueron importantes para aumentar el rendimiento, el resultado fue que obtuvieron 20 mg de adenina por gramo de formamida sin radiación ultravioleta y con la lámpara obtuvieron 300 mg de adenina por gramo de formamida, además lograron detectar otros productos intermedios como diaminomaleonitrilo (DAMN), diaminofumaronitrilo (DAFN), 4-

aminoimidazole-5-carbonitrilo (AICN), 4-aminoimidazol-5-carboximida (AICA) así como purina, hipoxantina y guanina.

Experimentalmente es difícil conocer los mecanismos que hay en una reacción química, sobre todo en una reacción donde intervienen varios pasos como es el caso de la síntesis de adenina. Sin embargo, es posible obtener pistas debido a los productos intermedios detectados en un experimento y a partir de ahí construir posibles rutas de síntesis como sucedió con el experimento de Barks y colaboradores (2010). La Figura 4 muestra la propuesta de Barks del camino que puede seguir la síntesis de purinas (purina, adenina, hipoxantina y guanina) a partir de formamida.

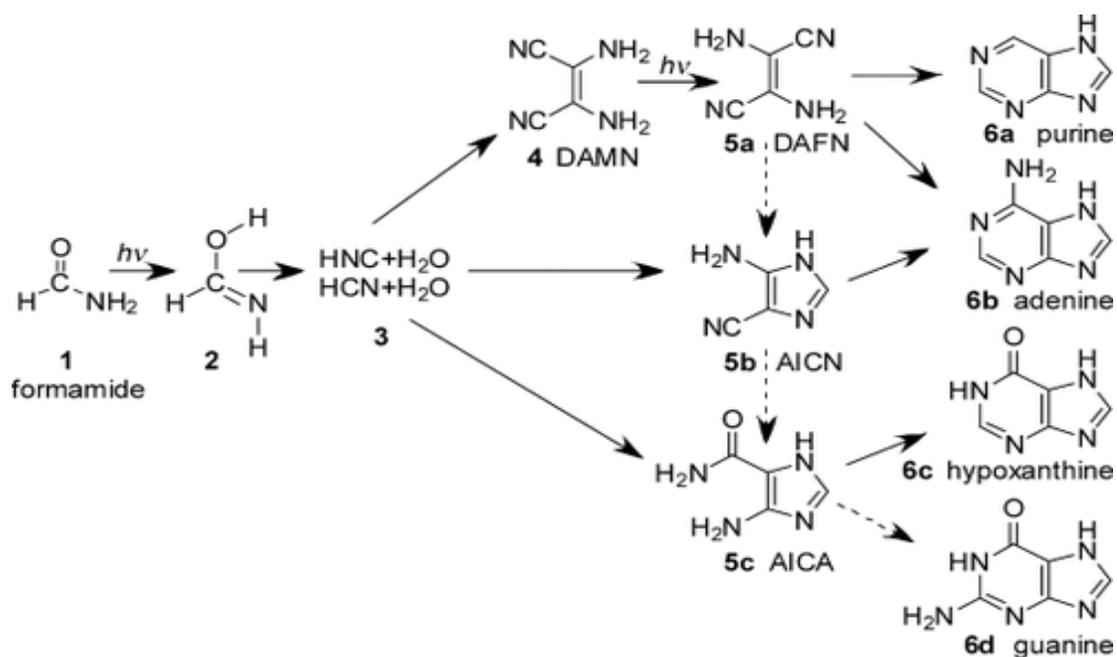


Figura 4. Rutas de producción de nucleobases de purina a partir de formamida

La energía de inicio se da en forma de calor y/o radiación ultravioleta, esta energía inicial provoca un cambio en la estructura de la formamida convirtiéndose en ácido formámico (2), que luego se convierte en ácido cianhídrico y/o isocianuro de hidrógeno y agua (3). Se cree que las transformaciones térmicas o fotoquímicas generan los reactivos intermedios: diaminomaleonitrilo (DAMN, 4), diaminofumaronitrilo (DAFN, 5a), aminoimidazole-carbonitrilo (AICN, 5b) y aminoimidazol-carboxamida (AICA, 5c). Estos intermedios reaccionan aún más para formar nucleobases de purina que incluyen: purina (6a), adenina (6b), hipoxantina (6c) y guanina (6d). Imagen e información reportada en Barks et al., 2010

En el caso de la síntesis abiótica de la adenina y otras nucleobases, se han detectado algunas moléculas intermedias como: aminomaleonitrilo (AMN), diaminomaleonitrilo (DAMN), diaminofumaronitrilo (DAFN), aminoimidazol-carbonitrilo (AICN), 4-aminoimidazol-5-carboximida (AICA), entre otras, en diversas condiciones de laboratorio (p.e. Ferris and Orgel, 1966; Barks et al., 2010; Ferus et al., 2015). Por su parte, Ferris y Orgel (1966) fueron los primeros en proponer algunas de estas moléculas como una secuencia de pasos (ruta) más plausible para la síntesis prebiótica de adenina y otras moléculas heterocíclicas. Debido a la dificultad de conocer los mecanismos de reacción por medio de técnicas experimentales de una reacción química (por ejemplo los estados de transición), otros grupos han estudiado los mecanismos de reacción de esta misma ruta utilizando métodos y herramientas de química computacional (p.e. Glaser et al., 2007; Roy et al., 2007; Jeilani et al., 2013; Szabla et al., 2014b; Nandi et al., 2018), (en la sección 5.4.1 se explica con más detalle estos métodos).

4.2.1 Diaminomaleonitrilo (DAMN)

La molécula DAMN es un tetrámero de ácido cianhídrico (HCN) producido por polimerización de HCN (p.e. Yamada and Fukutome, 1968; Szabla et al., 2014a; Nandi et al., 2018; Ruiz-Bermejo et al., 2019). En muchos estudios teóricos y experimentales se considera una molécula de partida para la química prebiótica (p.e. Glaser et al., 2007). Una de sus características relevantes es que se trata del tetrámero más estable del HCN (p.e. Sanchez et al., 1967; Ferris and Edelson, 2002; Jeilani et al., 2016; Ruiz-Bermejo et al., 2019).

4.2.2 Diaminofumaronitrilo (DAFN)

La molécula DAFN también conocida como trans-DAMN, es un isómero del diaminomaleonitrilo, también conocido como cis-DAMN (p.e. Boulanger et al., 2013), que puede formarse por isomerización cis-trans fotoinducida del DAMN, esto es debido a que la absorción de un fotón ultravioleta en los enlaces (C=C) de la molécula DAMN se convierte en movimiento, lo cual provoca una rotación en los carbonos centrales y entonces la molécula DAMN adquiere la configuración geométrica de la molécula DAFN (p.e. Szabla et al., 2014a). Mediante estudios estructurales por métodos espectroscópicos y de

difracción de rayos X, Yamada et al. (1968) corroboraron los experimentos de Ferris y Orgel (1966) de tal forma que demostraron que la primera molécula que se forma a partir del DAMN es el isómero DAFN, esto lo consiguieron al irradiar durante 7.5 horas una disolución 0.02 M de diaminomaleonitrilo en acetonitrilo a 25°C con una lámpara de mercurio que emite desde 295 nm hasta 335 nm.

4.2.3 4-aminoimidazol-5-carbonitrilo (AICN)

El AICN es otro tetrámero del HCN, se considera que es una molécula precursora de la adenina, grupos experimentales han demostrado que la adición de HCN al AICN podría ser una posible ruta térmica hacia la adenina (p.e. Sanchez et al., 1968b). Ferris y Orgel (1966) descubrieron que el AICN puede sintetizarse foto químicamente a partir del DAMN, en dicho trabajo irradiaron con una lámpara que emite principalmente alrededor de 350 nm una disolución acuosa de DAMN (10^{-4} M) a una temperatura de 25°C, donde obtuvieron un rendimiento de AICN entre el 77 y el 82%.

Algunos estudios que utilizan herramientas de química computacional proponen modelos moleculares para los mecanismos por los que se puede formar adenina a partir de AICN. Glaser et al. (2007) exploran la síntesis de adenina en el medio interestelar estudiando los mecanismos prebióticos de formación del anillo de pirimidina de pentámeros monocíclicos de HCN en fase gaseosa, mediante la teoría de la estructura electrónica ab initio. De igual forma, Roy y sus colaboradores (2007) analizan de forma teórica la síntesis de adenina bajo condiciones prebióticas, sin embargo, una cosa interesante de éste trabajo para nuestro estudio, es que ellos analizan la transición de AICN hacia adenina, y proponen varios perfiles de reacción donde se contempla una molécula adicional de HCN así como una o dos moléculas de agua (H_2O) o amoníaco (NH_3) como moléculas catalizadoras, tanto para fase gaseosa como para un ambiente acuoso, tal como puede observarse en la Figura 5. Ellos consideran que este es el paso clave y limitante en la ruta general de formación de adenina a partir de HCN.

En este estudio se obtuvieron del trabajo de Roy et al. (2007) las geometrías de los reactivos y de los productos de la barrera más alta de los perfiles de reacción de la figura 4a (para nuestros cálculos de la constante de reacción k de la parte de AICN hacia adenina), sin embargo, hicimos nuestras propias optimizaciones y además contemplamos un caso no estudiado en el artículo de Roy et al.

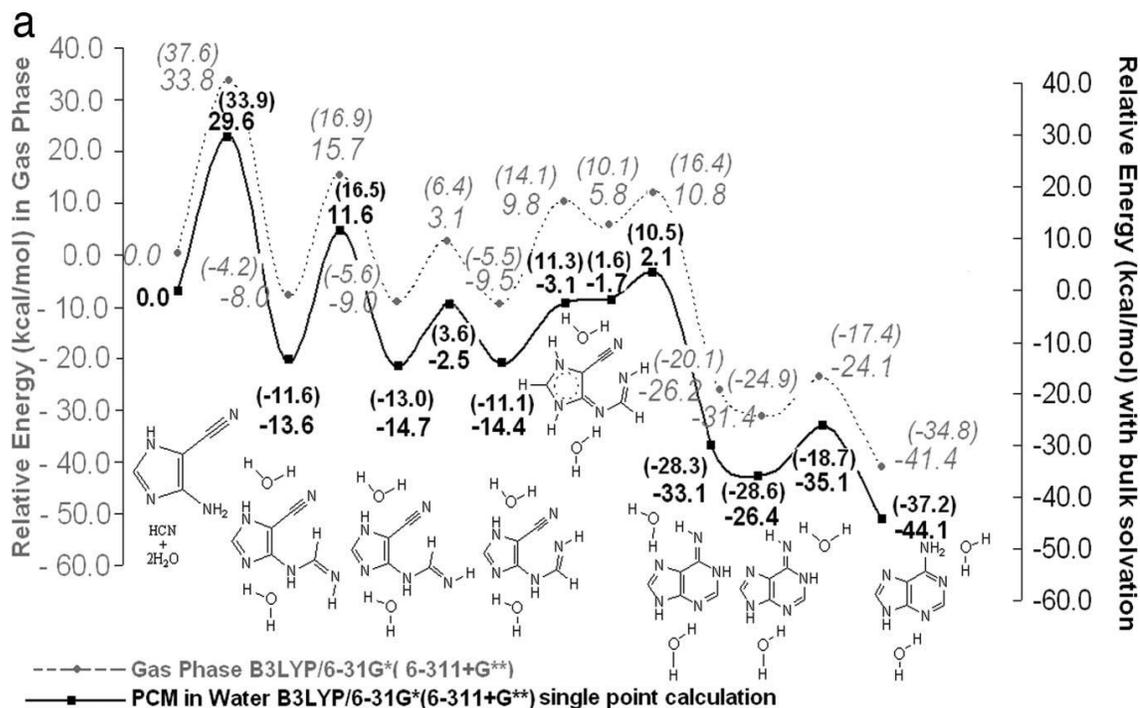


Figura 5. Perfiles de reacción para la formación de adenina a partir de AICN y HCN

En fase gaseosa y con solvatación en agua, con agua como molécula catalítica explícita (fase gaseosa frente a solvatación de agua simulada). Las dos moléculas de H₂O facilitan un "relevo de protones" al formar un "circuito" unido por H para la transferencia de protones en un estado de transición de seis miembros. Las líneas punteadas representan enlaces parciales en complejos o estados de transición. Las comparaciones con los perfiles de la fase gaseosa muestran hasta qué punto la solvatación simulada en agua reduce la barrera electrostáticamente. 6-31G* y en 6-311G** son los métodos usados para las simulaciones. Imagen e información reportadas en Roy et. al. (2007).

A pesar de los grandes esfuerzos, la síntesis abiótica de la adenina en condiciones prebióticas continúa siendo un tema de frontera, debido a la gran relevancia de esta molécula en el origen de los seres vivos. Casi todas las síntesis de compuestos prebióticos, incluidas las de adenina, han sido cuestionadas sobre la base de que tratan con modelos idealizados simples e ignoran la complejidad de entornos prebióticos realistas (Orgel, 2004), por lo que son necesarios más análisis (teóricos y experimentales) que contemplen condiciones más cercanas a los ambientes en los que se pudieron producir, además de

considerar las condiciones en otros entornos además del de la Tierra prebiótica como son: medio interestelar, cometas, lunas y exoplanetas.

4.3 Interacción de la radiación ultravioleta (UV) con moléculas de importancia biológica

La radiación ultravioleta (UV) es conocida por inhibir la fotosíntesis, inducir daño en ADN y causar daños en una amplia variedad de lípidos. En particular la radiación ultravioleta entre 200 y 300 nm se considera energéticamente dañina para muchos sistemas biológicos (p.e. Dartnell, 2011; Gómez-Tejedor and Fuss, 2012). Por otro lado, la radiación ultravioleta también se considera como una de las fuentes de energía en la Tierra primitiva para la síntesis de muchos compuestos bioquímicos y por lo tanto esencial para procesos de biogénesis (Buccino , 2006).

La espectroscopia UV-Vis (p.e. Förster, 2004; Perkampus, 2013) se utiliza para medir la cantidad de radiación absorbida o transmitida a través de una muestra dependiendo de la longitud de onda. Comúnmente sirve para determinar cuantitativamente diferentes analitos, tales como: iones de metales de transición, compuestos orgánicos altamente conjugados así como macromoléculas biológicas. Esta técnica es utilizada de manera complementaria a la espectroscopia de fluorescencia. La fluorescencia se presenta debido a las transiciones electrónicas en una muestra (analito) al ser irradiada por una fuente de luz visible o luz UV, dichas transiciones van desde un estado excitado al estado basal de la muestra que se está analizado, mientras que en la espectroscopía UV-Vis, las transiciones ocurren de un estado basal a otro excitado (p.e. Liu et al., 2013). De esta manera, cuando el analito que se quiere caracterizar absorbe luz con longitudes de onda λ entre 100 y 700 nm, pueden ocurrir las transiciones electrónicas que se listan más adelante y que se pueden observar de manera más didáctica en la Figura 6, de tal forma que un electrón que se encuentra en su estado basal pasa a otro orbital vacío, liberando el exceso de energía en forma de calor (conversión interna), o en fotones de menor longitud de onda (fluorescencia y fosforescencia). La diferencia de energía entre el estado base y el estado excitado varían entre los diversos orbitales y esta se puede representar mediante un espectro de absorción en función de la longitud de onda.

Las bandas del espectro UV son bandas anchas, esto se debe a que se incluye la estructura fina de las transiciones vibracionales y rotacionales que son de menor energía que las transiciones electrónicas entre orbitales (p.e. Perkampus, 2013). Como se explicó en el párrafo anterior, dependiendo de la longitud de onda a la que se irradié una muestra, en la espectroscopia UV-Vis es posible observar 3 tipos de transiciones electrónicas:

1. Transiciones de electrones entre orbitales moleculares σ , π , y n.
2. Transiciones de electrones entre orbitales atómicos "d" y/o "f"
3. Transiciones de transferencia de carga.

A continuación se describen cada una de las transiciones así como las longitudes de onda de los fotones que las provocan:

Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$

$$\lambda < 150 \text{ nm}$$

Este tipo de transiciones se dan sobre todo en hidrocarburos que únicamente poseen enlaces sigma (C-H) ó (C-C).

Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$

$$150 \text{ nm} < \lambda < 200 \text{ nm (UV lejano)}$$

Estas transiciones corresponden a hidrocarburos que poseen átomos con pares de electrones no compartidos (electrones de no enlace).

Transiciones $n \rightarrow \pi$ (visible) y $\pi \rightarrow \pi^*$ (UV lejano y cercano)

$$200 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$$

La mayoría de las aplicaciones UV-Vis, están basadas en transiciones que ocurren en esta última zona. Se requiere que las especies involucradas aporten un sistema de electrones π (grupos cromóforos: compuestos con insaturaciones, sistemas aromáticos multicíclicos etc.)

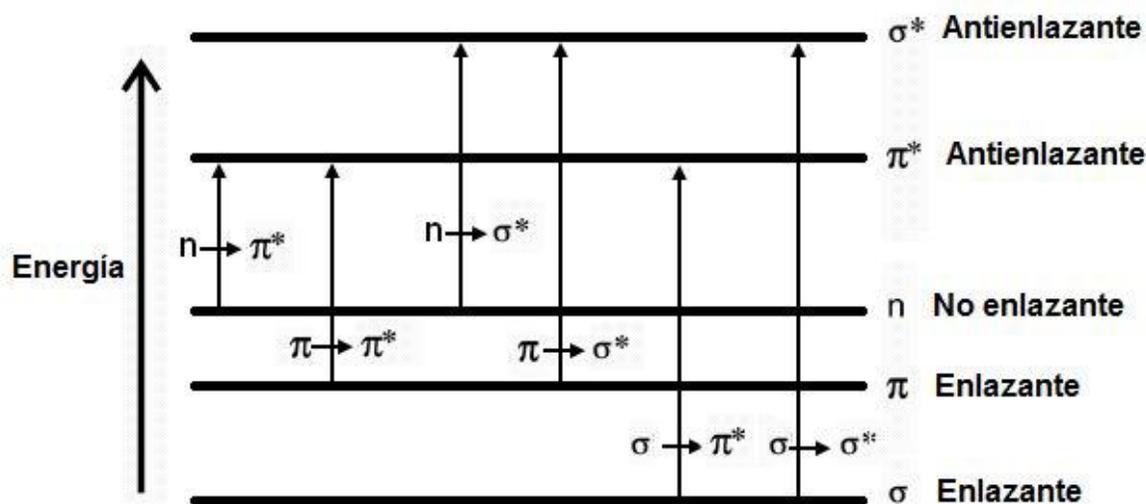


Figura 6. Transiciones electrónicas entre orbitales moleculares.

Las transiciones electrónicas ocurren debido a la interacción con radiación UV-Vis (100-700 nm), desde los orbitales enlazantes (σ y π) y de no enlace (n) hacia los orbitales de anti enlace (π^* y σ^*).

Existen grupos funcionales en moléculas orgánicas que absorben en el UV, estos grupos llamados “cromóforos” son responsable de la absorción en el UV-Vis, los principales grupos cromóforos son (p.e. Picollo et al., 2019):

Sistemas aromáticos

Grupo carbonilo ($N = O$)

Grupo imino ($C = N$)

Grupo diazo ($N = N$)

Nitro y enlazante ($C - Y$) (donde Y es un átomo con pares libres de electrones)

Las moléculas que forman parte de la ruta de síntesis de adenina estudiada en este trabajo (HCN, DAMN, DAFN, AICN y adenina) contienen uno o varios de estos grupos cromóforos Figura 7. Lo anterior, en cierta forma asegura que estas moléculas al estar expuestas a radiación ultravioleta habría interacción entre los electrones de los grupos funcionales y los fotones ultravioleta.

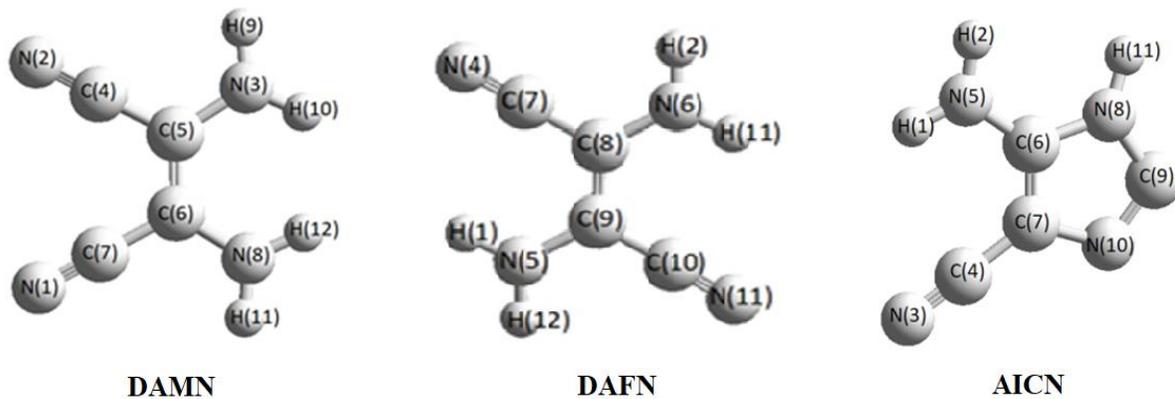


Figura 7. Estructura de las moléculas de la ruta de síntesis de adenina

Para las moléculas diaminomaleonitrilo (DAMN) y diaminofumaronitrilo (DAFN), algunos estudios por ejemplo Szabla y colaboradores (2014) consideran que la interacción con la radiación UV se da en los dobles enlaces de los carbonos centrales C(5)=C(6) para DAMN y C(8)=C(9) para DAFN. La estructura de la molécula aminoimidazol-carbonitrilo (AICN) tiene un anillo con enlaces simples y dobles conjugados.

4.4 Características de las estrellas enanas M

Las estrellas M de la secuencia principal son conocidas como enanas M (en inglés M dwarfs) o enanas rojas, se trata de estrellas relativamente frías, cuyas temperaturas efectivas (T_{eff}) se encuentran entre 2400 K y 3900 K (p.e. Buccino et al., 2007). Este tipo de estrellas tienen baja masa, Baraffe y Chabrier en (1996) al derivar su relación clase-masa obtuvieron un rango de masas alrededor de $0.075 < M_{\star}/M_{\odot} < 0.6$, que corresponde al rango espectral M0-M9.

El tiempo de vida de una estrella en la secuencia principal (diagrama H-R) depende del tiempo que tarda en convertir el hidrógeno de su núcleo en helio. Laughlin y colaboradores (1997) establecieron a partir de la relación masa-luminosidad de estrellas de la secuencia principal, que la escala de tiempo en la que estrellas de baja masa convierten

hidrógeno en helio, es alrededor de 1×10^{13} años. La longevidad de las enanas M se debe a que tienen interiores totalmente o mayoritariamente convectivos (Figura 8), en palabras de Laughlin y colaboradores (1997) “El mantenimiento de la convección completa impide el desarrollo de grandes gradientes de composición y permite a la estrella construir una gran fracción de masa de helio”. De lo anterior, se desprende que el tiempo de vida de una estrella de $0.1 M_{\odot}$ sea al menos 100 veces el tiempo de vida del Sol, por lo que una estrella de $0.1 M_{\odot}$ quemará hidrógeno en helio durante 12 billones de años, lo cual corresponde aproximadamente a 10^3 vidas solares, mientras que una estrella típica similar al Sol utilizará sólo el 10% de su combustible nuclear (Shields et al., 2016a).

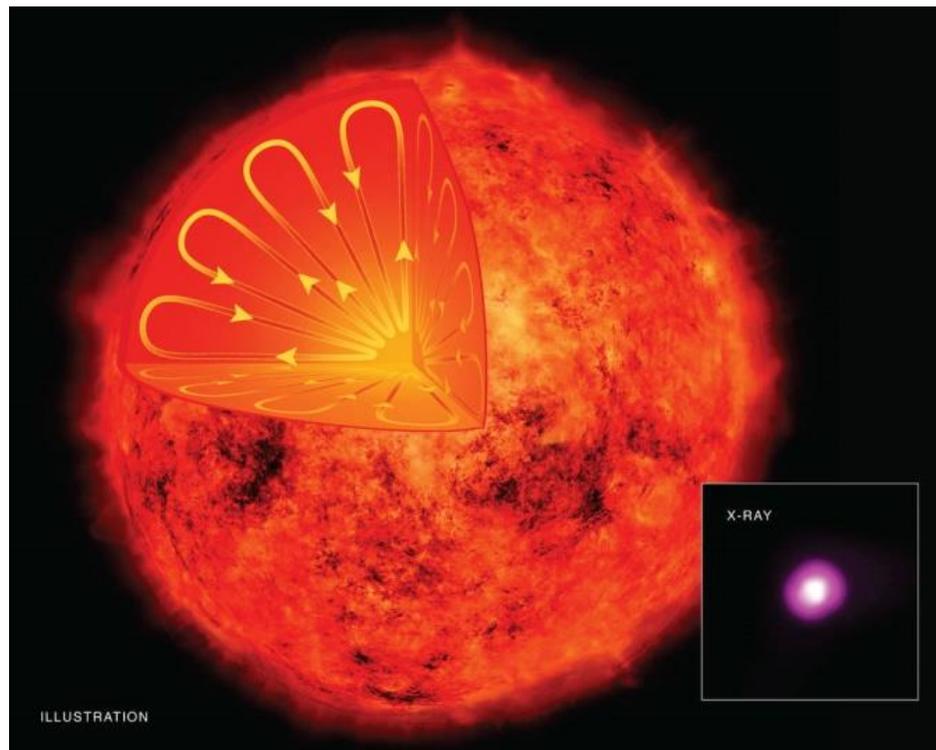


Figura 8. Interior de estrella enana roja

Concepción artística del interior convectivo de una estrella enana roja. En la esquina inferior derecha, se muestra la imagen real en rayos-X de la enana roja GJ 3253. Crédito de imagen: X-ray: NASA/CXC/Keele Univ./N. Wright et al; Optical: DSS

Por otro lado, al comparar el flujo del Sol con el de dos tipos (extremos) espectrales de estrellas M, tal como lo hacen en Buccino et al., (2007), se tiene lo siguiente:

Para una estrella enana M de tipo espectral M0 V:

- En el visible (entre 400 nm y 700 nm) su flujo es 1.9 % del flujo solar
- En la banda infrarroja su flujo es 16% del flujo solar.

Para una estrella enana M de tipo espectral M9 V:

- En el visible tiene un flujo de 1.4×10^{-14} % del flujo solar
- En la banda infrarroja tiene un flujo del 0.13 % del flujo solar

Respecto a la emisión ultravioleta (entre 91 y 350 nm), la emisión proviene principalmente de la fotosfera y la cromósfera estelar. En general, las estrellas cuando son jóvenes tienen una emisión de su cromósfera mayor en el UV, esto se debe a que las estrellas jóvenes rotan más rápido que estrellas del mismo tipo espectral pero más viejas, un ejemplo es el Sol joven que rotaba 10 veces más rápido que en la actualidad. Esta característica de rápida rotación en estrellas jóvenes de tipo solar hace que se formen vigorosos dínamos magnetohidrodinámicos, lo cual provoca fuertes emisiones corales (rayos X) así como emisiones (FUV-UV) de la región de transición/cromosférica hasta varios cientos de veces más fuertes que el Sol actual (Guinan and Engle, 2008).

Las estrellas enanas M pueden presentar eventos muy activos que pueden ir de segundos a horas en los cuales se pueden producir altos flujos de rayos X y UV entre 0.1 y 100 nm (p.e. Neves Ribeiro do Amaral et al., 2022; Ribas et al., 2005). Dada la baja luminosidad de las enanas rojas, estos eventos tienen mayor contraste que en estrellas FGK. Por otro lado su duración puede ser mayor que en estrellas de tipo solar (West et al.2008).

Como parte de esta actividad, las estrellas M presentan fulguraciones o súper fulguraciones (en inglés llamadas: flares), que son emisiones de energía repentinas e impredecibles, donde pueden emitir hasta 10^{33} ergs entre los 332 y 398 nm (Hawley et al.,

2014), mientras que las súper fulguraciones observadas en estrellas G tienen energías de 10^{35} ergs en esta misma banda (Schaefer et al., 2000).

4.5 Habitabilidad planetaria

El término “habitabilidad” es un concepto importante para distintas disciplinas, entre las que se encuentran: las geociencias, las ciencias planetarias y la astrobiología, dicho término ha sido objeto de discusión en los últimos 40 años, siendo abordado desde dos puntos de vista: el de la ecología y el de la astrobiología. El significado de la palabra “habitabilidad” se refiere a las condiciones, cualidades o estado del hábitat (p.e. Méndez et al., 2021). En la revisión sobre “habitabilidad” que realizaron Cockell y colaboradores en (2016) adoptan una definición binaria de “habitabilidad” y “ambiente habitable” definiéndolo como “la capacidad de un entorno para soportar la actividad de al menos un organismo conocido”.

No obstante, el tratar de establecer una definición de habitabilidad ha sido una tarea complicada. Tomando en cuenta el único ejemplo conocido de planeta en el que se ha dado el fenómeno de la vida (la Tierra), debe considerarse que la vida en la Tierra no ha tenido una distribución homogénea, tanto por la variedad de entornos como a los cambios que ha sufrido la vida misma a través del tiempo desde que apareció (Eón arqueano). Por lo tanto, la vida ha estado expuesta a una amplia variedad de condiciones ambientales. Por otro lado, desde un punto de vista astrobiológico, no necesariamente los modelos de habitabilidad desarrollados desde un punto de vista de la ecología son aplicables para la Astrobiología y por tanto deben referirse a si un ambiente es habitable o no (Méndez et al., 2021). En éste sentido, un planeta entero en comparación con la Tierra, podría ser capaz de albergar una diversidad de organismos o biomasa mayor (p.e Schulze-Makuch et al., 2020), mientras que en otros planetas con ambientes considerados habitables, no se haya podido desarrollar la vida. Por lo tanto, aunque pueda parecer extraño el desacoplar el concepto de “habitabilidad” con la “presencia de vida”, es de mucha utilidad para el estudio de la habitabilidad en otros cuerpos planetarios (planetas, satélites), tal como es señalado en Cockell et al. (2016).

Un punto que se menciona en el análisis de Cockell, es que para formar moléculas esenciales para originar la vida, se necesita tener una variedad de condiciones (físicas y

químicas) más amplia que las que son necesarias para la habitabilidad, de tal forma que las condiciones que se requieren para originar la vida, son un sub conjunto de las condiciones para la habitabilidad. Una consecuencia de esto, es que la formación de vida a partir de la materia inerte (abiogénesis) pasaría por un cuello de botella en las condiciones de habitabilidad (Figura 9), un ejemplo de ello son las altas temperaturas que se producen por los impactos y por descargas eléctricas, que fueron claves para la formación de aminoácidos a partir de otros compuestos.

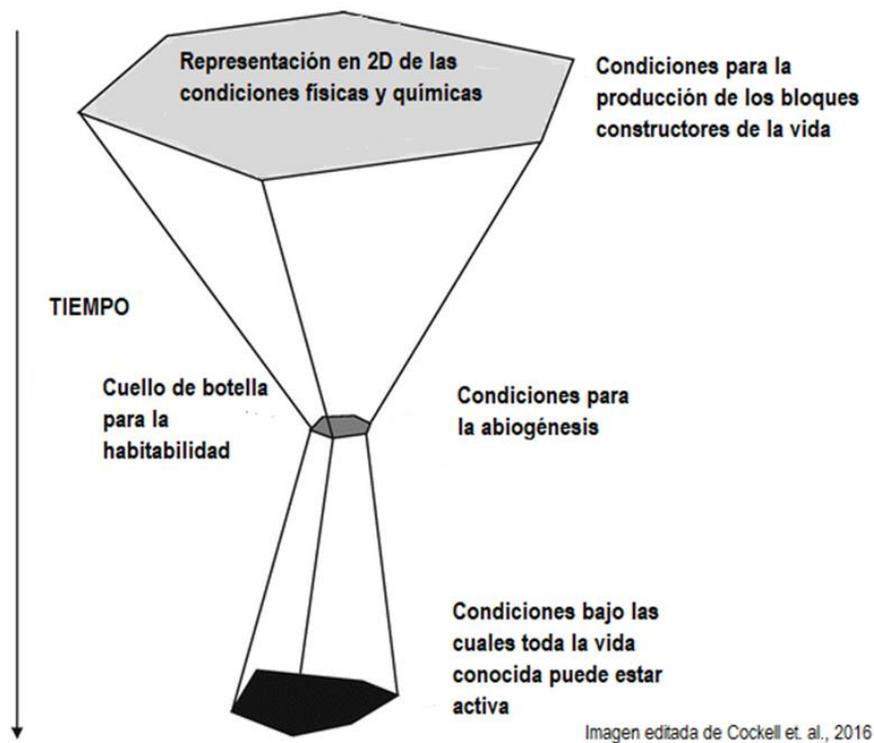


Figura 9. Cuello de botella para la habitabilidad.

La imagen muestra que las condiciones físicas y químicas que se necesitan para producir los llamados “bloques constructores de la vida” son más amplias que las condiciones para la abiogénesis, que se supone que son más estrechas que el espacio físico y químico total que puede ocupar toda la vida para estar activa.

Para fines de éste trabajo se usará la definición de “planeta potencialmente habitable” (PPH) como un planeta que tiene las condiciones para que pueda emerger la vida. Debido a

las grandes distancias, es difícil determinar la habitabilidad de planetas que orbitan otras estrellas, sin embargo, es posible restringir la potencial habitabilidad de un exoplaneta a aquellas características que puedan ser detectables. Una forma en que muchos estudios lo hacen, es analizando las características de la Tierra como si se tratara de un exoplaneta. Segura en (2010) hace un compendio de los estudios que consideran a la Tierra desde ese punto de vista. Para el propósito de éste trabajo, partiremos desde esta perspectiva para considerar las posibles características de PPH alrededor de otras estrellas (p.e. Catanzarite et al., 2006; Scalo et al., 2007; Segura, 2010; Kopparapu et al., 2013, 2020), por lo tanto las características que definen a un PPH son las siguientes:

1. En cuanto a composición, se consideran planetas de tipo terrestre, los cuales se definen como planetas de tipo rocoso, que se componen de un núcleo de hierro y con un manto de silicatos.
2. Puesto que en general, la vida se vincula a la presencia de agua líquida, otro de los parámetros de potencial habitabilidad, es que la distancia a su estrella debe ser tal que le permita al planeta tener agua líquida sobre su superficie, es decir, que se encuentre dentro de la zona habitable (ZH) de la estrella. En la sección 4.5.1 se describe con más detalle lo que se entiende por ZH.
3. Que tenga una atmósfera lo suficientemente densa que contenga gases de efecto invernadero que le permitan retener parte del calor de su estrella y la presión suficiente para tener agua líquida sobre la superficie. En la sección 4.5.4 se profundiza un poco más sobre las composiciones atmosféricas.
4. Para la masa se considera entre 1 y 10 masas terrestres (M_{\oplus}), este intervalo de masa en planetas potencialmente habitables permite al planeta tener actividad tectónica y retener una atmósfera con las características que se indican arriba.

Respecto a los límites de los tamaños de los planetas rocosos, los modelos de interiores de exoplanetas muestran que sus límites están alrededor de 2 radios terrestres ($2 R_{\oplus}$) (p.e. Seager et al., 2007; Zeng and Sasselov, 2013; Unterborn et al., 2023). Por otro lado, las observaciones del telescopio Kepler muestran que hay una brecha en los radios de los exoplanetas detectados, a partir de esto, se ha establecido un límite superior para los radios de las llamadas “súptierras” en torno a $1.6 R_{\oplus}$ (p.e. Rogers, 2015; Fulton et al., 2017;

Lozovsky et al., 2018), sin embargo, este límite podría estar en función de la masa de la estrella anfitriona así como de su edad (p.e. Berger et al., 2020; Petigura et al., 2022).

4.5.1 Definición de zona habitable (ZH)

Del capítulo anterior, resalta que uno de los factores centrales para considerar las características de habitabilidad en exoplanetas, es la presencia de agua líquida en la superficie de dicho planeta. Kasting y colaboradores (1993) consideran una zona habitable (ZH) de agua líquida delimitada por dos bordes, donde el borde interior se define por la pérdida de agua. Esta pérdida de agua se da mediante una serie de procesos que comienzan por un efecto invernadero desbocado, en el cual gases de efecto invernadero (como el CO₂, CH₄ y H₂O) en la atmósfera del planeta aumentan la temperatura del planeta provocando que el agua que se encuentra en la superficie se evapore, el agua al ser una molécula de efecto invernadero aumenta aún más la temperatura (p.e. Segura, 2010). Esto hace que se evapore más agua y que parte de ella pase a capas más altas de la atmósfera en donde es fotolizada debido a la radiación X y UV proveniente de la estrella anfitriona, al final el hidrógeno se escapa de la atmósfera (p.e. Neves Ribeiro do Amaral et al., 2022).

Por otro lado, el borde exterior de la ZH está determinado por la formación de nubes de CO₂, las cuales enfrían la superficie del planeta aumentando su albedo y reduciendo la tasa convectiva. Se estima que la anchura de la zona habitable a partir de esta definición para el sistema solar se encuentra entre 0.95 y 1.67 UA (Kopparapu et al., 2013). En la Figura 10 se puede observar que para estrellas con temperaturas efectivas menores a 5000 k (grados kelvin), su ZH se encuentra a una distancia menor a una unidad astronómica, para estrellas tipo espectral M, la distancia de la ZH es aún más cercana a su estrella aproximadamente < 0.3 ua.

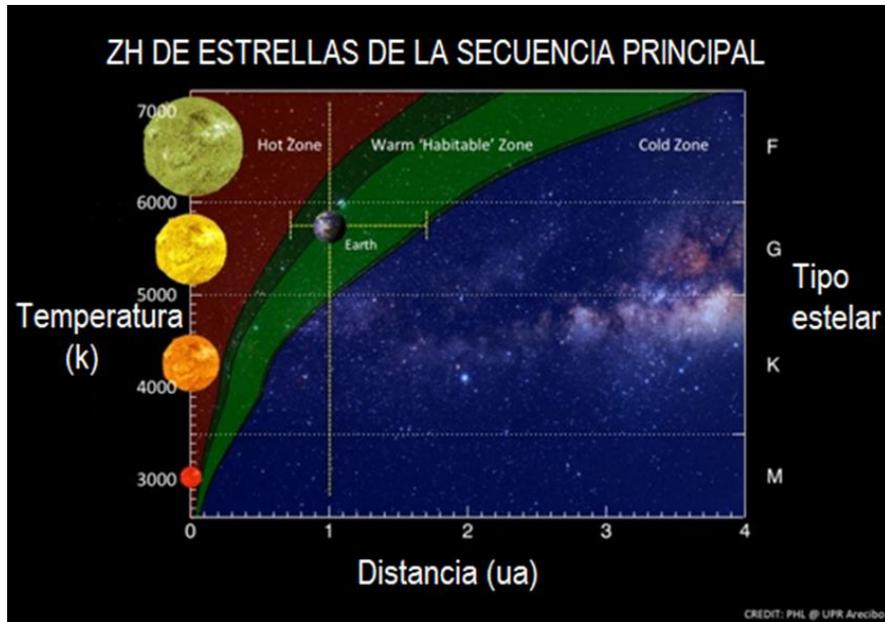


Figura 10. Zona habitable (ZH)

La franja verde claro (warm 'habitable' zone) representa la zona habitable según la temperatura efectiva y el tipo espectral de estrellas de la secuencia principal. La distancia está en unidades astronómicas (ua).

4.5.2 Planetas habitables alrededor de estrellas enanas M

Para la búsqueda de PPH, se requiere que la estrella anfitriona permanezca en la secuencia principal al menos 2 mil millones de años, es decir, que permanezca estable el suficiente tiempo para que la vida pueda surgir, por lo tanto, dentro de los objetivos de búsqueda se consideran solamente aquellas estrellas de tipos espectrales F, G, K y M de la secuencia principal. En particular, las estrellas enanas M son objeto de un gran interés en el estudio de exoplanetas potencialmente habitables por varias razones, uno de los motivos es que son las estrellas más abundantes en nuestra galaxia, que a pesar de su baja masa, representan alrededor del 70% de todas las estrellas en la galaxia (p.e Reid et al., 1997; Bochanski et al., 2010; Shields et al., 2016b). Por otro lado, debido a que tienen menor luminosidad es posible identificar planetas que las orbiten que sean de baja masa y con probabilidad de ser de tipo terrestre (Shields et al., 2016b). Algunos estudios como los realizados por Ballard y Johnson (2016) reportan que la mitad de las enanas M observadas con Kepler están rodeadas de sistemas de alta multiplicidad con cinco o más planetas en órbitas coplanares, por lo

tanto, es probable que estrellas de este tipo hospeden planetas de baja masa que puedan clasificarse como Tierras (entre 1 y 1.5 R_{\oplus}), super-Tierras o minineptunos (entre 1.5 y 2 R_{\oplus}), y es probable que haya, en promedio, más de dos planetas orbitando cualquier estrella enana M individual (Tuomi et al., 2019). En Dressing y Charboneau (2015) se encontró que había para cada enana M (para periodos orbitales menores a 50 días), $0.56^{+0.06}_{-0.05}$ planetas tipo Tierra y $0.46^{+0.07}_{-0.05}$ planetas tipo súper-Tierras, y para periodos más cortos de 200 días calcularon una tasa acumulada de 2.5 ± 0.2 planetas con radios entre 1 y 4 R_{\oplus} por enana M. Además, en Dressing y Charboneau se estimó que la tasa de aparición para planetas del tamaño de la Tierra dentro de la zona habitable de una estrella enana M es de $0.16^{+0.17}_{-0.07}$.

El papel que juega la actividad magnética de estrellas jóvenes y enanas M sobre la habitabilidad planetaria, así como la forma en que puede afectar la dinámica atmosférica y los procesos biológicos es un área de continua investigación (Buccino et al. 2006; Tarter, et al. 2007; Shields, et al. 2016). En particular, tal como se señala en France y colaboradores (2013) “El comportamiento espectral y temporal de las estrellas que albergan exoplanetas, es una aportación fundamental para los modelos de la química y la evolución de las atmósferas planetarias donde los fotones ultravioleta influyen en los perfiles de temperatura atmosférica y en la producción de posibles biomarcadores en planetas similares a la Tierra alrededor de estas estrellas”. Por otro lado, en un estudio reciente con simulaciones numéricas realizado por Neves-Riveiro do Amaral et al. en (2022), se calcula cómo se puede afectar la habitabilidad de planetas tipo terrestres que contienen entre 1 y 10 océanos terrestres y que orbitan estrellas enanas M activas. Entre sus resultados se encuentra que el aumento de la radiación X y UV emitida por las fulguraciones de estrellas enanas M, puede remover arriba de 2 o más océanos terrestres, esto muestra que es de suma importancia el estudio de la habitabilidad alrededor de estrellas enanas M, para la caracterización de PPH que orbiten este tipo de estrellas.

4.5.3 Características de la Tierra joven

El eón arqueano es de particular interés para este trabajo, puesto que se asocia al surgimiento de los primeros seres vivos así como a la etapa prebiótica que precedió a tal evento, por lo tanto, es importante conocer las condiciones ambientales (temperatura, radiación, composición atmosférica etc) que rodearon el surgimiento de la vida.

La Tierra en escala temporal se divide en 4 eones: el eón hádico también conocido como hadeico o hadeano su duración se estima desde la formación de la Tierra hace aproximadamente 4600 millones de años (4.6 Ga) hasta hace 3800 millones de años (3.8 Ga). El eón arqueano también conocido como Arcaico o Arqueozoico, cuya duración se estima entre hace 3.8 Ga hasta hace 2.5 Ga aproximadamente. El eón proterozoico de 2.5 Ga a 541 ± 1 millón de años. Por último el eón fanerozoico que inicia 542 ± 1 millón de años y se extiende hasta nuestros días (p.e. Kirk, 2007). Cada uno de estos eones tiene características distintivas y a su vez están divididos en eras como puede observarse en la Figura 11. Las primeras rocas sedimentarias y volcánicas bien conservadas son del eón arqueano y proporcionan información sobre la composición atmosférica, el clima y vida (p.e Catling and Zahnle, 2020). Estas características no están disponibles para el eón hadeano que generalmente carece de este tipo de rocas.

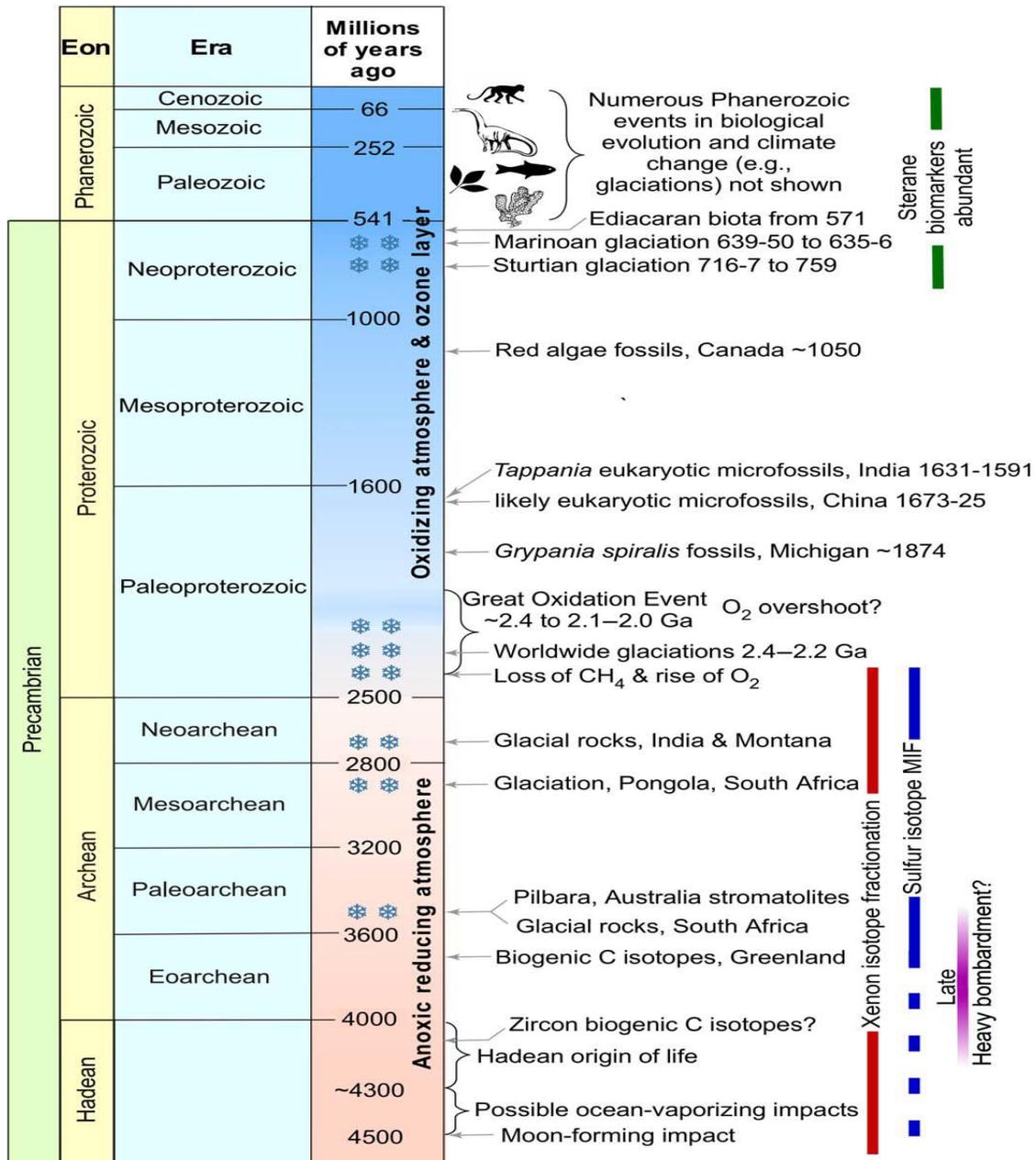


Figura 11. Escala del tiempo geológico de la Tierra.

Se divide en 4 grandes eones (Hadeano, arqueano, proterozoico y fanerozoico) a su vez divididos en eras. A la derecha se muestran algunos de los eventos más importantes. El eón arqueano (periodo al que se asocia el origen de la vida), con una duración aproximada de 1500 millones de años, ocupa casi un tercio de la edad de la Tierra. Imagen obtenida de: Catling y Zahnle (2020).

Existe evidencia que hasta hace 3.2 Ga la Tierra era impactada con relativa frecuencia (p.e. Lowe and Byerly, 1986), así como de que hubo un ciclo hidrológico que impidió que la Tierra durante eón arqueano se congelara de manera continua (p.e. Feulner, 2012).

En cuanto a su composición atmosférica, una característica distintiva de la Tierra arqueana era la baja concentración de O₂ a diferencia de la atmósfera actual, que contiene, en volumen seco, 21% de O₂, 78% de N₂, 0.9% de Ar, y 0.1% de otros gases. Las concentraciones de gases de efecto invernadero (más abundantes que en la actualidad) fueron suficientes para compensar la radiación de un Sol menos brillante, se estima que la luminosidad solar en este momento era aproximadamente un 77% de su luminosidad actual (Feulner, 2012; p.e. Gough, 1981). El ciclo del carbono sugiere una moderación del clima con temperaturas superficiales promedio entre 0° y 40°C, consistentes con glaciaciones ocasionales.

Bajo condiciones ambientales radicalmente diferentes y sin vida macroscópica y multicelular, la Tierra joven debió parecerse a algún exoplaneta como los que se han detectado hoy en día, sin embargo, en ese momento surgieron los inicios de las reacciones químicas que dieron lugar a la formación de los primeros seres vivos. Por ejemplo, las cianobacterias (seres foto-autótrofos) eventualmente oxigenaron la atmósfera hace aproximadamente 2.5 Ga dando paso al eón proterozoico y preparando el escenario para la vida posterior y compleja, incluyéndonos a nosotros (p.e. Catling and Zahnle, 2020).

4.5.4 Tipos de atmósferas

La detección de más de 5438 exoplanetas por la NASA (<https://exoplanets.nasa.gov/>) hasta la fecha de hoy (08 de junio del 2023), dentro de los cuales se encuentran 1711 supertierras y 198 se trata de planetas tipo terrestre (la mayoría de estos exoplanetas han sido detectados por el método de tránsito), ha dejado claro que existe una gran variedad de planetas en términos de masa, radio, excentricidad y distancia orbital. Por otro lado, mediante el telescopio espacial JWST a partir de observaciones de espectroscopia de transmisión, ya se han podido realizar las primeras detecciones de atmósferas de exoplanetas, por ejemplo, se ha detectado CO₂ en un exoplaneta gaseoso llamado WASP-39b (Ahrer et al., 2023); para este mismo exoplaneta se ha detectado otras especies químicas de importancia para los seres vivos, como son: Na, H₂O, (Ahrer et al., 2023; Alderson et al., 2023; Rustamkulov et

al., 2023). A partir de estos hallazgos se espera que en un futuro no muy lejano se logre detectar atmósferas de exoplanetas tipo terrestre, las cuales proveerán información que ayude a restringir modelos atmosféricos para este tipo de planetas, lo cual conducirá a un mejor entendimiento de sus procesos físicos y químicos así como para interpretar señales de potencial habitabilidad.

Por lo anterior, para el estudio de las atmósferas en exoplanetas de tipo terrestre (y para explorar su habitabilidad) es de particular interés conocer la composición atmosférica de la Tierra durante el eón arqueano (ver sección 4.5.3), y a partir de esto entender las condiciones y los procesos que condujeron a la formación de los primeros seres vivos y que podrían ocurrir en planetas extrasolares.

La composición atmosférica de la Tierra ha sufrido muchos cambios desde su formación, en la actualidad tiene una atmósfera oxidante cuya composición principal es 21% de O₂ y 78% N₂, mientras que hace 4 Ga, estudios como el realizado por Kasting y Catling (2003) señalan que la atmósfera estaba compuesta principalmente por CO₂ y N₂. Durante sus primeros mil millones de años (1 Ga) habría tenido una composición probablemente oxidante o al menos débilmente reductora (Kasting 1993), aunque por otro lado, algunos autores como Tian et al. (2005) sugieren que la atmósfera de la Tierra alguna vez fue altamente reductora. Incluso si la Tierra nunca poseyó una atmósfera fuertemente reductora, se sabe que otros planetas y satélites tienen atmósferas reductoras y actividad fotoquímica derivada de la interacción con fotones ultravioleta.

La composición atmosférica de los planetas rocosos depende del estado de oxidación del manto, del estado de oxidación de la corteza, del escape atmosférico, y de interacciones de la superficie con su atmósfera, como sucede por ejemplo con el ciclo “carbonatos-silicatos” (p.e. Kasting and Catling, 2003; Rushby et al., 2018; Ortenzi et al., 2020; Oosterloo et al., 2021). Es posible que la composición atmosférica de planetas extrasolares tengan proporciones variadas de C/O en fase gaseosa, como puede ser el caso con Wasp-12b, XO-1b y CoRoT-2b (p.e. Rimmer and Rugheimer, 2019). Por lo tanto, para el propósito de este trabajo se asumió un PPH con una atmósfera dominada por N₂-CO₂-H₂O dentro del posible intervalo de composiciones que han sido predichas (en función de la tasa C/O y flujo UV, para una atmósfera dominada por N₂) por los cálculos teóricos, como por ejemplo en Rimmer y Rugheimer (2019).

V. Metodología

5.1 Planteamiento del sistema de ecuaciones de la ruta de síntesis de adenina

En este trabajo se analiza una ruta de síntesis abiótica de adenina (Figura 12) para estimar el impacto de diferentes ambientes realistas de radiación ultravioleta (entre 100 y 400 nm) en la formación de moléculas de importancia prebiótica. La elección de la adenina como objeto de estudio, es porque es una molécula clave en la química prebiótica, en las secciones 4.1 y 4.2 se describe con más detalle su importancia para los seres vivos.

Por otro lado, se eligió una secuencia de cuatro pasos de las rutas sugeridas en la síntesis de la adenina basándonos en trabajos experimentales y teóricos disponibles (p.e. Glaser et al., 2007; Roy et al., 2007; Barks et al., 2010; Jeilani et al., 2016; Yadav et al., 2020). Para determinar el efecto de la radiación ultravioleta, se aisló (en la medida de lo posible) la ruta de síntesis elegida de otros efectos, como sustratos o catalizadores, para ello los pasos iniciales son desencadenados por los fotones ultravioleta. Todos los cálculos se realizaron considerando condiciones estándar de presión y temperatura ($P = 1$ bar y $T = 25^{\circ}\text{C}$).

Dentro de esta ruta de síntesis se consideraron las moléculas DAFN y AICN como moléculas intermedias (ver sección 4.1). El criterio para la elección de la ruta antes mencionada fue debido a que en diversos trabajos experimentales han detectado DAMN, DAFN y AICN en la síntesis de algunas purinas (adenina, guanina, hipoxantina etc). Otro criterio importante para este trabajo, es que los resultados de Barks y colaboradores (2010) muestran un mayor rendimiento de adenina al irradiar con una lámpara de mercurio de 254 nm que sin irradiar. Por otro lado, en investigaciones donde se analizan los mecanismos de reacción de DAMN a DAFN, se propone que ese proceso de isomerización sólo puede deberse a la interacción con fotones ultravioleta (p. e. Szabla et al., 2014a). Por lo anterior, elegimos al DAMN como molécula de inicio asumiendo que se activaría con radiación ultravioleta desencadenando las reacciones de la ruta elegida, además, como se menciona en la sección 4.2, DAMN es considerado el oligómero más estable del HCN.

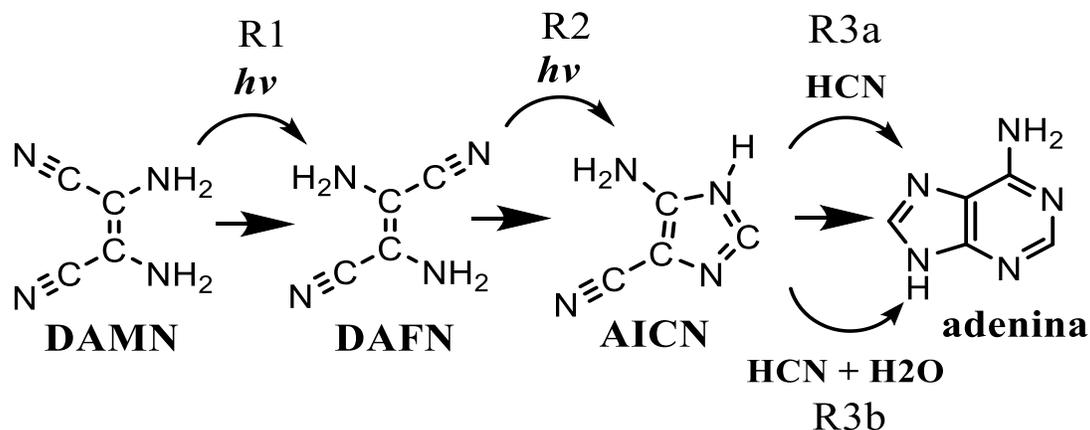
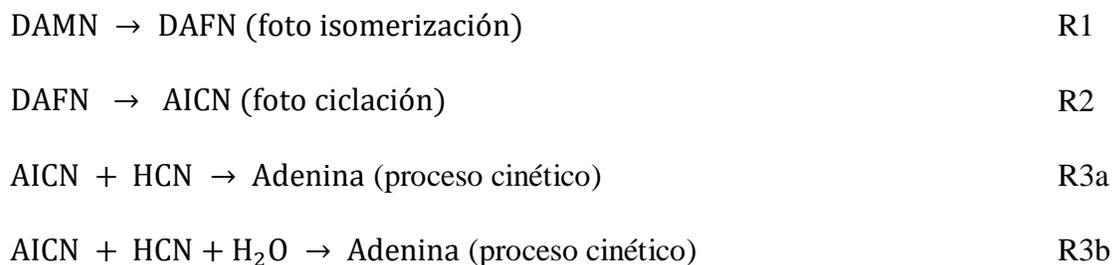


Figura 12. Ruta de síntesis de adenina desencadenada por fotones UV.

Los pasos intermedios se eligieron con base en perfiles propuestos en diversos estudios cuyas moléculas se han detectado en experimentos previos, estos perfiles se describen en la sección 4.2. (R1) corresponde a la fotorreacción de DAMN a DAFN; (R2) corresponde a la fotorreacción de DAFN a AICN; (R3a y R3b) corresponden a reacciones por procesos cinéticos de AICN a adenina, en la reacción R3a AICN reacciona con una molécula de HCN para formar adenina y en R3b una molécula de AICN reacciona con una molécula de HCN mientras que una molécula de H₂O funciona como catalizador.

Para el planteamiento de las ecuaciones de la ruta de síntesis de adenina se consideraron las siguientes reacciones:



Cada reacción (R1, R2 y R3a,b) está impulsada por un mecanismo determinado. La reacción R1, donde DAMN es el reactivo y DAFN el producto se trataría de un proceso de isomerización debido a la absorción de un fotón UV en los carbonos centrales (C = C) de DAMN (p.e. Yamada and Fukutome, 1968; Ferris and Hagan, 1984; Szabla et al., 2014a). El caso de la reacción R2 donde DAFN es un reactivo y AICN es un producto, el mecanismo de reacción estaría dado por un proceso de foto ciclación impulsado por la

interacción con un fotón UV (p.e. R. Sanchez et al., 1966; Ferris and Hagan, 1984; Glaser et al., 2007; Roy et al., 2007). Para las reacciones R3a y R3b que van de AICN hacia adenina, el mecanismo de reacción es cinético, (p.e. Roy et al., 2007).

Se analizaron 3 rutas para la síntesis de adenina: la Ruta 1 es tal cual como se muestra en la Figura 12 , en la reacción R3a de la Ruta 1 solo se consideró la interacción de AICN con HCN (sin una molécula de agua como catalizador), mientras que para la Ruta 2 utilizamos una molécula de agua explícita como catalizador para la reacción de AICN + HCN hacia adenina (R3b). Para ambas rutas se consideró que las reacciones tienen lugar en la fase gaseosa (por ejemplo, Glaser et al., 2007; Roy et al., 2007). Se incluyó el análisis de una tercera ruta (Ruta 3), en la cual las reacciones ocurren en un entorno acuoso (por ejemplo, Oró y Kimball, 1961; Levy et al., 2000; Ferris y Orgel, 2002; Barks et al., 2010).

Las rutas 3 se muestran a continuación:

DAMN → DAFN → AICN+HCN (gas)	Ruta 1
DAMN → DAFN → AICN+HCN+H ₂ O (gas)	Ruta 2
DAMN → DAFN → AICN+HCN (agua)	Ruta 3

Para el planteamiento del sistema de reacciones de la ruta de síntesis, se consideró que una reacción fotoquímica (es decir, donde la reacción se lleva a cabo mediante la interacción con un fotón $h\nu$) se puede expresar de la siguiente forma:



Por otro lado, la ecuación que modela el cambio en la concentración de un reactivo $[N]$, se expresa como:

$$\frac{d[N]}{dt} = -J[N] \quad \text{Ec.2}$$

Las reacciones R1, R2 y R3 que forman parte de la ruta de síntesis de adenina se asumieron como reacciones consecutivas de primer orden, por lo tanto, para modelar el

cambio de concentración de un reactivo, se propuso el siguiente sistema de ecuaciones acopladas:

$$\frac{d[DAMN]}{dt} = J_{DAMN} [DAMN] \quad \text{Ec.3}$$

$$\frac{d[DAFN]}{dt} = J_{DAMN} [DAMN] - J_{DAFN} [DAFN] \quad \text{Ec.4}$$

$$\frac{d[AICN]}{dt} = J_{DAFN} [DAFN] - k_{AICN+HCN} [AICN][HCN] \quad \text{Ec.5a}$$

$$\frac{d[AICN]}{dt} = J_{DAFN} [DAFN] - k_{AICN+HCN+H_2O} [AICN][HCN][H_2O] \quad \text{Ec.5b}$$

$$\frac{d[adenina]}{dt} = k_{AICN+HCN} [AICN][HCN] \quad \text{Ec.6a}$$

$$\frac{d[adenina]}{dt} = k_{AICN+HCN+H_2O} [AICN][HCN][H_2O] \quad \text{Ec.6b}$$

Toda la información, tanto de la radiación ultravioleta que llegaría a la superficie de un planeta potencialmente habitable desde su estrella, como de las condiciones ambientales (presión, temperatura, medio líquido o gaseoso etc) en las que se realizan las reacciones químicas, están contenidas en los coeficientes J (coeficiente de fotólisis) y k , así que una parte central de este trabajo es el cálculo de dichos coeficientes de forma teórica (con herramientas computacionales). El coeficiente J es la tasa de fotólisis (también se le llama tasa de foto disociación) y el coeficiente k es la constante de velocidad. Se emplea J para las reacciones que se inician debido a la interacción con radiación ultravioleta, así, para R1 se calculó J_{DAMN} y para R2 se calculó J_{DAFN} , la metodología para calcular J se describe de forma detallada en la sección 5.3. Para las reacciones ocurridas por su cinética química se usó k , en este caso para las reacciones R3a y R3b se calculó $k_{AICN+HCN}$ y $k_{AICN+HCN+H_2O}$ respectivamente, la metodología para calcular k se describe en la sección 5.4.3. Las ecuaciones 4a y 5a corresponden a la Ruta 1, y las ecuaciones 4b y 5b corresponden a la Ruta 2 donde una molécula de H_2O actúa como catalizador en la reacción cinética (ver Figura 12).

5.2 Código para calcular el rendimiento de adenina

Se escribió un código (en Python) para resolver el sistema de ecuaciones acopladas definido por las ecuaciones Ec.3 a Ec.6 descritas en la sección anterior. Este código permite la concentración de adenina a partir de una concentración inicial de DAMN y un flujo estelar en el ultravioleta (100 y 800 nm). En este caso se utilizaron los flujos UV de las estrellas AD Leonis y Próxima Centauri (de tipo espectral M) y el Sol joven para un planeta potencialmente habitable con atmósfera de CO₂ localizado en la zona habitable de cada una de estas estrellas.

Para resolver el sistema de ecuaciones que modelan las reacciones químicas de la ruta de síntesis de adenina se utilizó un método de Runge-Kutta de 4° orden (RK4) (p.e. Escobedo et al., 2021). El código se muestra en la sección 5.2.1 junto con el método RK4 usado. Los parámetros de entrada para correr el código (Figura 1) son: la concentración inicial de diaminomaleonitrilo (DAMN), la concentración de HCN así como la abundancia atmosférica de H₂O en la Tierra temprana, la tasa de fotólisis J (que contiene la información de los flujos UV de las estrellas $I(\lambda)$ y la información de las secciones rectas $\sigma(\lambda)$ de DAMN y DAFN), así como la constante de reacción k para la reacción que va de AICN hacia adenina. Lo anterior para cada una de las rutas de síntesis (Ruta 1, Ruta 2 y Ruta 3 vistas en la sección 5.1). Una parte central de este trabajo ha sido generar dichas entradas e incorporarlas al código. En la Figura 13 se muestra un ejemplo de la salida del código, en el ejemplo se puede observar el cambio de concentración de 3 compuestos arbitrarios A, B y C de una ruta de síntesis.

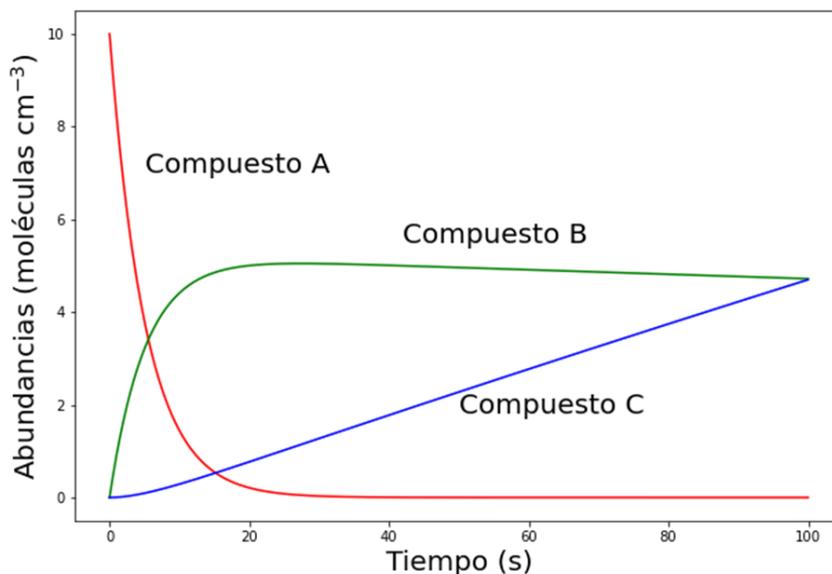


Figura 13. Ejemplo de una salida del código

Se realizó para resolver el sistema de ecuaciones acopladas que modelan las reacciones de la ruta de síntesis de adenina, donde se pusieron valores arbitrarios de J y k para probar el modelo. La curva roja (Compuesto A) representa el cambio con el tiempo de la abundancia del compuesto de inicio. Para este modelo la curva verde (compuesto B) representa el cambio de la abundancia con el tiempo de un compuesto producido a partir del compuesto A; Por último, la curva roja (compuesto C) representa el cambio de la abundancia con el tiempo del compuesto final, el cual se forma a partir del compuesto B.

5.2.1 Método Runge-Kutta

En este estudio se aplicó el método matemático RK4 para resolver el sistema de ecuaciones acoplado que se planteó (Ec.3, Ec.4, Ec.5 y Ec.6a,b) para modelar la ruta de síntesis de adenina (Figura 12) y obtener las abundancias de cada una de las moléculas intermedias a partir de los parámetros de inicio. La información sobre el método RK4 puede consultarse en las siguientes referencias (p.e. Evans, 1991; Ascher and Petzold, 1998; María et al., 2020).

El método RK4 pertenece a la familia de métodos iterativos los cuales fueron desarrollados por Carl David Tolmé y Martin Wilhelm Kutta alrededor del año 1900 y cuyo objetivo es hacer una aproximación de las soluciones de ecuaciones diferenciales ordinarias. Los métodos Runge-Kutta se dependen de uno de los métodos numéricos más sencillos para resolver ecuaciones diferenciales que es el método de Euler y que se expresa de la siguiente forma:

$$y_{n+1} = y_n + hf(x_n, y_n) \quad \text{Ec.7}$$

Suponiendo un conjunto de nodos x_i equiespaciados por una distancia h se tiene que:

$$x_i = x_0 + ih, \quad y_0 = y(x_0). \quad \text{Ec.9}$$

La ecuación de Euler se puede derivar de diferentes maneras, una de ellas es a través un desarrollo de Taylor considerando sólo el término de primer orden, sin embargo, también puede generalizarse a órdenes superiores si se consideran más términos en el desarrollo de Taylor, con lo cual se consiguen métodos con errores $O(h^2)$, $O(h^3)$, etc.

Uno de los problemas con estos métodos es que se requieren calcular derivadas de órdenes superiores de la función $f(x, y)$. Los métodos de Runge-Kutta substituyen el cálculo de las derivadas de $f(x, y)$ por la evaluación de esta función en puntos intermedios, de manera que sigan manteniendo el mismo error que el método de Taylor correspondiente.

El método RK4 resuelve problemas lineales de valores iniciales:

$$y' = Ay, \quad y(0) = 0 \quad \text{Ec.10}$$

Es un método que proporciona un error de truncamiento de cuarto orden $O(h^4)$ sin ninguna evaluación de función adicional y se expresa de la siguiente manera:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6}[K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4] \quad \text{Ec.11}$$

Donde:

$$K_1 = f(x_n, y_n) \quad \text{Ec.12}$$

$$K_2 = f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}K_1\right) \quad \text{Ec.13}$$

$$K_3 = f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}K_2\right) \quad \text{Ec.14}$$

$$K_4 = f(x_n + h, y_n + hK_2) \quad \text{Ec.15}$$

5.3 Obtención de la constante de fotólisis (J)

La tasa de fotólisis J se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda)\sigma(\lambda)\phi(\lambda)d\lambda \quad \text{Ec.16}$$

Donde:

$I(\lambda)$: Intensidad del flujo de fotones con el que se irradia la muestra.

$\sigma(\lambda)$: Coeficiente de absorción de la molécula irradiada, también se conoce como “sección recta”, “sección eficaz” en inglés se le llama como “cross section”.

$\phi(\lambda)$: Rendimiento cuántico

Para obtener las tasas de fotólisis J_{DAMN} y J_{DAFN} de las correspondientes reacciones químicas (R1 y R2), se usó la ecuación Ec.17 cuyas variables se describen en la Figura 12:

$$J = \sum_{100nm}^{400nm} I(\lambda)\sigma(\lambda)\Phi(\lambda)\Delta\lambda \quad \text{Ec.17}$$

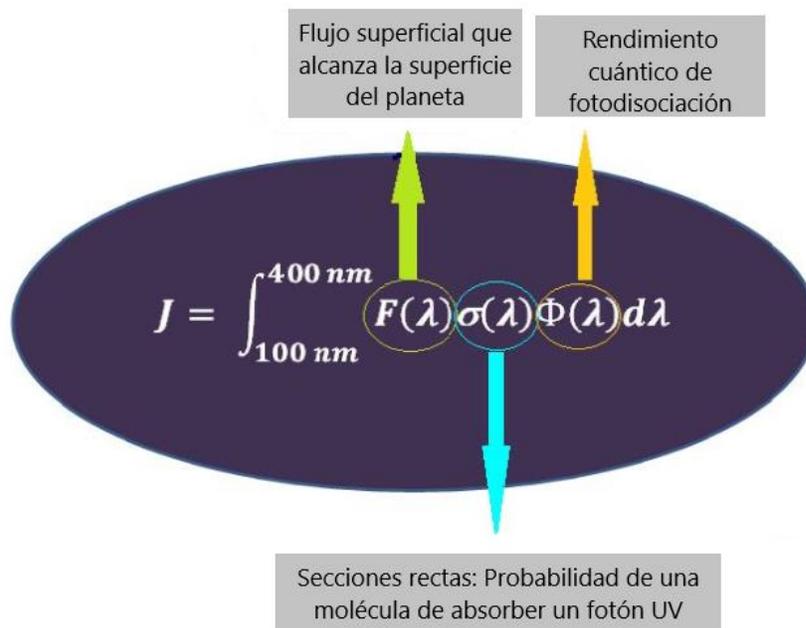


Figura 14. Parámetros de entrada para calcular la constante de fotólisis (J).

En la Tabla 1 se muestran las 20 tasas de fotólisis (J) (ver Figura 1) que se calcularon de acuerdo al flujo superficial ($I(\lambda)$) de cada fuente de radiación ultravioleta (Sol joven¹, Próxima Centauri², AD Leonis³, fulguración de AD Leonis⁴ y la lámpara de mercurio⁵). Estos valores de J sirvieron de entrada para el código que se realizó y expuso en la secciones anteriores (5.1, 5.2 y 5.2.1). En el sistema de ecuaciones (Ec.3-Ec.6b) planteado en la sección 5.1, se puede observar a donde corresponde cada una de las constantes de fotólisis.

¹ Se usó un espectro sintético del Sol joven (~3.8 Ga) reportado por Claire et al. (2012).

² Se usó la combinación de observaciones y modelos estelares reportados por Meadows y colaboradores (2018)

³ Se usó el flujo reportado por Tilley y colaboradores (2019).

⁴ Se usó el máximo de una fulguración (1034 ergs) observada el 12 de abril de 1985, tuvo una duración de más de 4 horas. Los resultados de dicha observación fueron reportados por Hawley y Petigura (1991).

⁵ Se usó el flujo UV de una lámpara de mercurio reportado en Ranjan y Sasselov (2016).

Tabla 1. *Tasas de fotólisis*

Ambiente de las reacciones	Fuente del flujo UV $I(\lambda)$				
	Sol joven	Próxima Centauri	AD leo	AD Leo (fulguración)	Lámpara UV
Fase gaseosa	$J_{DAMN_SJ_Fg}$	$J_{DAMN_Prox_Fg}$	$J_{DAMN_AD_Fg}$	$J_{DAMN_ADf_Fg}$	$J_{DAMN_Lamp_Fg}$
	$J_{DAFN_SJ_Fg}$	$J_{DAFN_Prox_Fg}$	$J_{DAFN_AD_Fg}$	$J_{DAFN_ADf_Fg}$	$J_{DAFN_Lamp_Fg}$
Fase acuosa	$J_{DAMN_SJ_Ag}$	$J_{DAMN_Prox_Ag}$	$J_{DAMN_AD_Ag}$	$J_{DAMN_ADf_Ag}$	$J_{DAMN_Lamp_Ag}$
	$J_{DAFN_SJ_Ag}$	$J_{DAFN_Prox_Ag}$	$J_{DAFN_AD_Ag}$	$J_{DAFN_ADf_Ag}$	$J_{DAFN_Lamp_Ag}$

(Fg) fase gaseosa y (Ag) fase acuosa se refiere a las condiciones ambientales en las que se simularon las moléculas DAMN y DAFN.

Para calcular $I(\lambda)$ se utilizó el código ATMOS y para la obtención de $\sigma(\lambda)$ se realizaron cálculos mediante herramientas de química computacional Q-Chem y ORCA. En las siguientes secciones se muestran las herramientas y metodologías usadas.

5.3.1 Obtención del flujo de fotones ultravioleta $I(\lambda)$ que llegarían a la superficie de un planeta potencialmente habitable (PPH)

Para este trabajo se utilizó un modelo fotoquímico de una dimensión (1D). Los modelos 1D aprovechan que existen variaciones en la composición atmosférica que son más pronunciadas con respecto a la altura que respecto a la latitud o a la longitud. Lo anterior es debido a que la profundidad de penetración de los fotones ultravioleta a través de la atmósfera depende de la cantidad de gas superpuesto y por lo tanto de la altitud. Por otro lado, el transporte vertical es mucho más lento que el transporte horizontal en la mayoría de las atmósferas planetarias, por lo que todas las atmósferas muestran algún grado de homogeneidad lateral. En planetas con rotación fijada por mareas con lados diurnos y nocturnos permanentes, la aproximación de una dimensión no es muy apropiada, aunque incluso en esos casos es posible separar el lado diurno del lado nocturno (p.e. Line et al., 2010). Las ecuaciones que generalmente se resuelven en un modelo fotoquímico son las ecuaciones de continuidad

En este trabajo, el flujo de fotones UV que llegaría a la superficie de un planeta, corresponde al parámetro $I(\lambda)$ dentro del coeficiente J (tasa de fotólisis: ver Figura 14). Para

el cálculo de $I(\lambda)$, se consideró un planeta potencialmente habitable (PPH) con una composición atmosférica principalmente de CO₂, N₂ y H₂O orbitando a una estrella como el Sol joven, a AD Leonis y a Próxima Centauri usando el modelo fotoquímico de una dimensión ATMOS. Por otro lado, se utilizó el máximo del flujo UV de una fulguración de AD Leonis cuyos cálculos fueron realizados por Miranda y colaboradores, además, se tomó el espectro de una lámpara de mercurio, el cuál fue tomado de Ranjan y Sasselov (2016).

5.3.2 Modelo ATMOS

Para calcular la radiación $I(\lambda)$ que llegaría a la superficie de un planeta potencialmente habitable se utilizó el código ATMOS⁶ del Virtual Planetary Laboratory⁷ an affiliate of the NASA Nexus for Exoplanet System Science (NExSS) . Se trata de un código de una dimensión que contiene dos modelos asociados: un modelo radiativo-convectivo y un modelo de fotoquímica atmosférica. El modelo fotoquímico PHOTOCHEM (que se utilizó en este trabajo) fue desarrollado originalmente por James Kasting y colaboradores (1979) y de éste se han desprendido otras versiones realizadas por diversos autores para estudios de química atmosférica (p.e. Pavlov et al., 2001; Segura et al., 2003; Kharecha et al., 2005; Zahnle et al., 2006; Arney et al., 2016). El código PHOTOCHEM calcula la abundancia de especies químicas en una atmósfera planetaria en función de la altitud, considera un flujo estelar dado que llega al tope de la atmósfera de un planeta y que va interactuando en su trayectoria con las distintas especies químicas de la atmósfera, al final se puede obtener el flujo de radiación que llegaría a la superficie de un planeta con las condiciones iniciales dadas.

Este código contempla una atmósfera dividida en 200 capas paralelas desde la superficie hasta 100 km de altitud con un espaciado entre capas de 0.5 km y permite ejecutar una variedad de plantillas que incorporan archivos de entrada para diversos casos atmosféricos: la Tierra moderna, Tierra arqueana (etapa en la que se considera que se originó la vida pero antes del aumento del oxígeno atmosférico), para un planeta dominado por O₂ que resulta de una enorme fuga de hidrógeno (no por oxígeno generado por procesos biológicos), para Marte moderno así como para otros casos que se encuentran en desarrollo.

⁶ <https://github.com/VirtualPlanetaryLaboratory/atmos>

⁷ <http://depts.washington.edu/naivpl/content/about-us-0>

En este trabajo se usó el modelo de la Tierra arqueana el cual simula una atmósfera anoxigénica que contiene 73 especies químicas involucradas en 392 reacciones. De las 73 especies químicas 11 son especies de vida corta que son consideradas en equilibrio fotoquímico (lo cual significa que se desprecia su transporte atmosférico), las restantes son especies de vida larga. En el modelo se modificó la atmósfera para 3 diferentes concentraciones de CO₂ y N₂ (especies inertes) para una muestra de 3 estrellas: Sol joven (tipo:, Próxima Centauri (tipo M5.5V) y AD Leonis (tipo M3V). La Tabla 2 en la sección 6.2 muestra las 3 atmósferas para las que se corrió el código ATMOS.

5.3.3 AD Leonis

AD Leonis (AD Leo) es una estrella enana roja de tipo espectral M3V, tiene un radio de 0.39 R_☉, una masa estimada de 0.42 masas solares, su distancia al sistema solar es aproximadamente 4.9 pc (15.9817 años luz), su temperatura efectiva es de 3414 ± 100K.

Para AD Leonis se usó el flujo reportado por Tilley y colaboradores (2019) incluido en el programa ATMOS, para un planeta potencialmente habitable se considera una distancia equivalente de una unidad astronómica (1 au) donde el flujo estelar integrado es igual al flujo solar recibido en la Tierra.

5.3.4 Próxima Centauri

Próxima Centauri también conocida como Alfa Centauri C, se trata de una estrella enana roja activa de tipo espectral M5.5V que tiene un radio de 0.1542 R_☉. Es la estrella más cercana al sistema solar con alrededor de 4.2 años luz de distancia, su temperatura efectiva se estima que es de 3000 K y su edad aproximada es de 5 mil millones de años. Tiene un planeta llamado Próxima b que fue descubierto por Anglada-Escudé y colaboradores (2016) por medio de datos Doppler. Tiene una masa cercana a la de la Tierra que se estima alrededor de 1.3 M_⊕ (p.e. Meadows et al., 2018), y se encuentra dentro de la zona habitable (Kopparapu et al., 2013) donde la radiación que recibe de Próxima Centauri representa el 65% que la radiación que recibe la Tierra del Sol, y su periodo orbital es alrededor de 11.2 días (Anglada-Escudé et al., 2016).

En este trabajo, se utilizó el flujo UV que llegaría a Próxima b proveniente de Próxima Centauri (como flujo de entrada en el código ATMOS). Dicho flujo fue obtenido de una combinación de observaciones y modelos estelares reportados por Meadows y colaboradores (2018). Es importante señalar que a pesar de ser una estrella activa, para este solo se consideró la radiación de su estado tranquilo y no se consideró el flujo de alguna fulguración como para el caso de AD Leonis.

5.3.5 Sol joven

El Sol es una estrella G2V cuya actividad magnética ha declinado en su tiempo de vida dentro de la secuencia principal, mientras que hace 4.6 Ga (cuando llegó a la secuencia principal) su luminosidad era aproximadamente un 30% menor que los niveles actuales. La rotación del Sol joven era más rápida lo cual generó una mayor actividad magnética así como procesos de calentamiento magnético en la cromosfera.

Las longitudes de onda de radiación más relevantes de la actividad magnética, se encuentran en longitudes de onda más cortas que la luz óptica dominante, es decir, en UV (emisión de regiones activas en la cromosfera y la región de transición), en ultravioleta lejano (de la región de transición) y en el rango ultravioleta extremo y de rayos X (de las regiones coronales activas) (p.e. Güdel, 2007).

Para éste trabajo se utilizó el flujo sintético para el Sol joven (3.8 Ga) realizado por Claire y colaboradores (2012) incluido en el programa ATMOS.

5.3.6 Lámpara de emisión ultravioleta (UV)

Los experimentos sobre la química prebiótica que utilizan la radiación UV como fuente de energía, a menudo utilizan lámparas UV con anchos de banda estrechos (por ejemplo, Barks et al., 2010). Ranjan y Sasselov (2016) exploran la cuestión de si la radiación de la lámpara de mercurio de banda estrecha de 254 nm es una aproximación aceptable para el flujo UV prebiótico, y su conclusión es que "la lámpara de mercurio es, de hecho, una aproximación aceptable para el flujo UV prebiótico, pero con la advertencia de que, dependiendo del mecanismo subyacente, las tasas de reacción medidas bajo la radiación de la lámpara de banda estrecha pueden ser posiblemente diferentes de las medidas bajo la

irradiación correspondiente al entorno prebiótico por múltiples órdenes de magnitud".

En éste trabajo se probó esta conclusión utilizando el flujo de la lámpara de mercurio reportada por Ranjan y Sassellov para calcular el rendimiento de la adenina (el flujo de la lámpara de mercurio se muestra en la FIG. 6a (ii) en su artículo del 2016. Ellos usaron la emisión de una lámpara de mercurio Pen-Ray 90-0012-01 UVP cuya emisión integrada es de $4.4 \times 10^4 / \text{cm}^2$ a una distancia de 1.9 cm alrededor de la línea de 254 nm.

5.4 Determinación teórica de los coeficientes $\sigma(\lambda)$ y k

Como se mencionó anteriormente para poder resolver el sistema de ecuaciones que se planteó en este trabajo para la obtención del rendimiento de adenina, es necesario calcular las constantes de fotólisis enlistadas en la Tabla 1 mediante el uso de la ecuación (Ec.7) así como la constante de velocidad k (cuyo proceso se describe en la sección 5.4.3) para la reacción R3 que va de AICN + HCN a adenina. Para realizar dichos cálculos y como se puede ver en las respectivas ecuaciones de J y k fue necesario determinar de forma teórica la sección eficaz $\sigma(\lambda)$ para J y para k el factor de frecuencia de colisiones A y la energía de activación E_a . Es importante señalar que todos los cálculos se hicieron simulando la ruta de síntesis en un medio gaseoso y para un medio acuoso, ambos bajo condiciones estándar de presión y temperatura, es decir, 1 atmósfera de presión y 298.15 K de temperatura (25 °C).

Para hacer el cálculo de dichos parámetros se utilizaron paqueterías de química computacional (ORCA y QChem) con las cuales se puede hacer uso de diferentes niveles de teoría dependiendo de lo que se desea modelar. Dentro de la información que se puede obtener mediante estas herramientas existen parámetros que no se pueden observar en un experimento, entre ellos están: la geometría de una molécula (coordenadas xyz de cada uno de sus átomos), energía de activación (E_a), entalpía (ΔH), entropía (S), energía de Gibbs (ΔG), estados de transición (TS) de una reacción química, reactividad química, así como propiedades e información que ayuda en la exploración de sistemas moleculares y reacciones químicas.

5.4.1 Métodos de química computacional

La química computacional tiene dos áreas de estudio, en una se usa la mecánica molecular y en la otra área de estudio se usa métodos de estructura electrónica. En la primera se aplica la mecánica clásica y se modelan a las moléculas como si sus átomos fueran partículas y los enlaces resortes; se puede llegar a modelar moléculas con hasta 100,000 átomos y no se requiere un gran poder de cómputo. Por su parte, en los métodos de estructura electrónica se aplica la mecánica cuántica a sistemas químicos y se hace uso de la ecuación de Schrödinger por lo tanto no se pueden considerar sistemas muy grandes (~100 átomos por mucho) así que se requiere mayor costo de cómputo.

Un nivel de teoría consiste en un método y una base. Para la optimización y cálculo de frecuencias (espectro vibracional) de cada una de las moléculas (DAMN, DAFN, AICN+HCN y adenina) se utilizó el método B3LYP junto con el conjunto base 6-311+G*. El método B3LYP es el más usado en teoría funcional de la densidad (DFT) para optimización de geometrías moleculares, energías (Gibbs, de activación, entalpías, entropía) entre otras propiedades.

Al realizar los cálculos sin modificar los parámetros ambientales, se hacen de forma automática para un medio gaseoso, pero si se desea un medio en específico, es necesario hacer una optimización previa a la geometría de las moléculas en el medio deseado, para ello se utilizó un modelo de solvatación PCM (modelo continuo polarizable tipo conductor), para este trabajo el solvente que se usó fue agua cuya constante dieléctrica es 80.4 y el índice de refracción 1.33.

5.4.2 Obtención del coeficiente de absorción: Sección eficaz σ (λ)

El cálculo (teórico) de los coeficientes de absorción $\sigma(\lambda)$ o también llamadas secciones eficaces (en inglés “cross section”), no se obtiene de forma directa de los programas usados de química computacional, en la mayoría de los casos se mide experimentalmente mediante la ley de Beer-Lambert, donde una muestra en una celda de cuarzo es irradiada con una fuente (lámpara con luz monocromática). A continuación se muestra la ecuación que describe la ley de Beer-Lambert y su dependencia del coeficiente de absorción molar ϵ , que fue fundamental para poder obtener $\sigma(\lambda)$.

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon CL$$

Ec.18

Donde:

A: Es la absorbancia o extinción

I_0 : Es la intensidad de luz monocromática de la fuente antes de entrar en contacto con la muestra.

I : Es la intensidad de luz después de atravesar la muestra.

ϵ : Es el coeficiente de absorción molar.

C: La concentración de la muestra

L: Es la longitud de camino de muestra.

La sección eficaz de absorción es un parámetro para una sola molécula y puede calcularse a partir del coeficiente de absorción ϵ , cuando la concentración molar se convierte en densidad numérica de moléculas. Tanto el coeficiente de absorción molar como la sección eficaz son dos características distintivas que especifican la misma propiedad de los cromóforos: su capacidad para absorber luz (p.e. Tkachenko, 2006).

Como se mencionó anteriormente, las secciones eficaces $\sigma(\lambda)$ se obtuvieron de forma teórica mediante herramientas de química computacional. Por lo tanto, el cálculo de $\sigma(\lambda)$ se realizó de manera indirecta a partir de los parámetros que se obtuvieron mediante dichas herramientas. Para este caso, se realizaron cálculos de los espectros electrónicos para las moléculas DAMN y DAFN (lo cuales se describen con mayor detalle en la sección 5.4.2.1, donde los datos de salida arrojan otra propiedad conocida como “fuerza del oscilador” f (en inglés “oscillator strength” OS) y que sirve para obtener los coeficientes de absorción como se explica en la siguiente sección.

5.4.2.1 Obtención del coeficiente de absorción molar ϵ

Para la obtención de ϵ , se realizó el cálculo de los espectros electrónicos en el estado singulete (de capa cerrada) usando el nivel de teoría de campo auto consistente (CASSCF). Este cálculo requiere un análisis cuidadoso del espacio activo. Al espacio activo lo conforman los electrones y orbitales activos de una molécula que están involucrados en la reacción de interés para lo cual es necesario dedicar tiempo en el análisis de dicho espacio.

Para nuestras moléculas el espacio activo que usamos fue para 2 electrones, 2 orbitales y 3 excitaciones.

Es importante mencionar que antes de realizar el cálculo CASSCF, es necesario que cada una de las moléculas estén optimizadas previamente y para asegurarnos de eso en el cálculo de frecuencias no deben de aparecer frecuencias imaginarias en el archivo de salida que se genera.

En un espectro electrónico UV-Vis se obtienen bandas en estas longitudes de onda (100-700 nm) que corresponden a la excitación de una molécula desde el estado base a un estado electrónicamente excitado con excitaciones simultáneas de cuantos vibracionales y rotacionales. En este estado excitado la geometría de las moléculas es diferente que en el estado base, la energía de las moléculas también cambia, lo cual puede conducir a la formación y ruptura de enlaces. Por lo tanto en un espectro de este tipo consiste básicamente en un número de bandas de absorción donde cada banda de absorción corresponde a una transición del estado basal a un estado electrónicamente excitado (Neese, 2018, 2012). La fuerza del oscilador (f) corresponde al máximo de cada banda en determinadas longitudes de onda donde la molécula interactúa con un fotón de esa energía.

La intensidad de los picos de absorción que se obtuvieron con los cálculos CASSCF corresponden a la fuerza del oscilador, fue necesario convertirlos a un espectro de absorción mediante un ajuste gaussiano dando como resultado un espectro de absorción parecido a los que se obtienen de forma experimental y que se representan en gráficas de \mathcal{E} vs. λ , donde \mathcal{E} se conoce como absorptividad molar y λ es la longitud de onda de absorción, las unidades de \mathcal{E} están dadas en $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Para hacer esto se utilizó el método descrito en la página de gaussian.com/uvvisplot, se utilizó la ecuación que modela una banda gaussiana para cada uno de los picos de absorción (fuerza del oscilador) (<https://gaussian.com/uvvisplot>):

$$\mathcal{E}(\lambda) = \sum_{i=1}^n \mathcal{E}_i(\lambda) = \sum_{i=1}^n \left[1.306297 \times 10^8 * \frac{f_i}{\delta_1} * \exp\left(-\left(\frac{\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_i}}{\delta_2}\right)^2\right) \right] \quad \text{Ec.19}$$

Donde:

i : Indica el número de excitación, y va de la primera a la n -ésima excitación electrónica.

λ_i : Es la longitud de onda a la que se da la excitación (el máximo de absorción de la banda).

λ : Son las longitudes de onda del intervalo deseado, en nuestro caso, son las longitudes de onda entre 100 y 350 nm que corresponden al flujo de radiación UV de una estrella que llegaría a la superficie de un PPH (se usaron los flujos que se obtuvieron con el programa ATMOS) y que por lo tanto corresponderían a las longitudes de onda de los fotones que interactuarían con las moléculas de la ruta de síntesis que se analiza en éste trabajo.

f : Es la intensidad de la fuerza del oscilador a la longitud de onda dada (λ_i).

δ : Es la desviación estándar, la cual se relaciona con el ancho de la banda simulada. El que usan en el programa GaussView (y el que usamos aquí) es:

$$\delta_1 = 0.4 \text{ eV} = \frac{10^{-7}}{3099.6} \text{ cm}^{-1} \quad \text{y} \quad \delta_2 = 0.4 \text{ eV} = \frac{1}{3099.6} \text{ nm}^{-1}$$

El espectro general simulado se genera con la suma de todas las bandas individuales $\mathcal{E}_i(\lambda)$.

Por último, la sección transversal $\sigma(\lambda)$ también conocida como sección eficaz de absorción UV ($\text{cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$) se obtuvo mediante la ecuación que la relaciona con el coeficiente de absorción molar \mathcal{E} ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (e.g Tkachenko, 2006).

$$\sigma = \frac{\mathcal{E}}{N_A} * 1000 * \ln 10 = 3825 \times 10^{-22} * \mathcal{E}(\lambda) \quad \text{Ec.20}$$

N_A corresponde al número de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}$).

5.4.3 Obtención del coeficiente: constante de velocidad (k)

En el estudio de la ruta de síntesis de adenina que consideramos para este trabajo (Figura 12) la última parte de la reacción (R3 de la sección 5.1) que va de la molécula aminoimidazole-carbonitrilo (AICN) hacia adenina se asumió como una reacción que ocurre por cinética química y no por la interacción con radiación ultravioleta (reacción fotoquímica), por este motivo se calculó la constante de velocidad k en lugar de la constante de fotólisis (J).

Para estas reacciones (R3a y R3b) nos basamos en una trayectoria de AICN a adenina reportada en el trabajo de Roy y colaboradores (2007) (Figura 5). Se usaron como template las geometrías de los reactivos y productos de la barrera más alta reportada en el

suplemento del trabajo mencionado de Roy y colaboradores en los siguientes casos: para el caso en el que interviene una molécula de HCN como catalizador (AICN + HCN) y para el caso en el que se tiene una molécula de HCN y una molécula de agua como catalizador (AICN + HCN + H₂O). Para ambos casos se consideraron los escenarios donde las reacciones tienen lugar en un ambiente en fase gaseosa y para un escenario donde AICN + HCN se encuentran en un ambiente acuoso.

Para calcular el coeficiente de constante de velocidad (k) se utilizó una modificación de la ecuación de Eyring:

$$k = K \frac{K_B T}{h C_0} * e^{\frac{-\Delta G_c^{0\ddagger}}{RT}} \quad \text{Ec.21}$$

Donde:

$\Delta G_c^{0\ddagger}$: Es la energía de activación estándar de Gibbs en escala de concentración.

$K \cong 1$

K_B : Es la constante de Boltzman ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

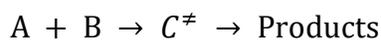
T : Es la temperatura en grados Kelvin,

$C_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

h : Es la constante de Planck

R : Es la constante universal de los gases (8.314 J/mol K)

La ecuación de Eyring se enfoca en la Teoría del Complejo Activado también conocida como Teoría del Estado de Transición (ver Ec.21), la cual contempla el estado de transición (TS) de una reacción (Robinson, 1978) en donde los reactivos para poder convertirse en productos necesitan adquirir la suficiente energía (energía de activación E_a) para superar la barrera de reacción, a la geometría de la estructura molecular que adquieren los reactivos con ésta energía se le conoce como estado de transición (TS) (Figura 15) . Esta teoría utiliza termodinámica estadística aplicada a la superficie de energía potencial y asume que los reactivos están en equilibrio con el estado excitado C^\ddagger (p.e Laidler and King, 1983; Martí et al., 2008).



Ec.22

Donde:

A + B: Representa a los reactivos compuestos por las moléculas A y B

C^\ddagger : Representa al complejo activado o estado de transición de esa reacción

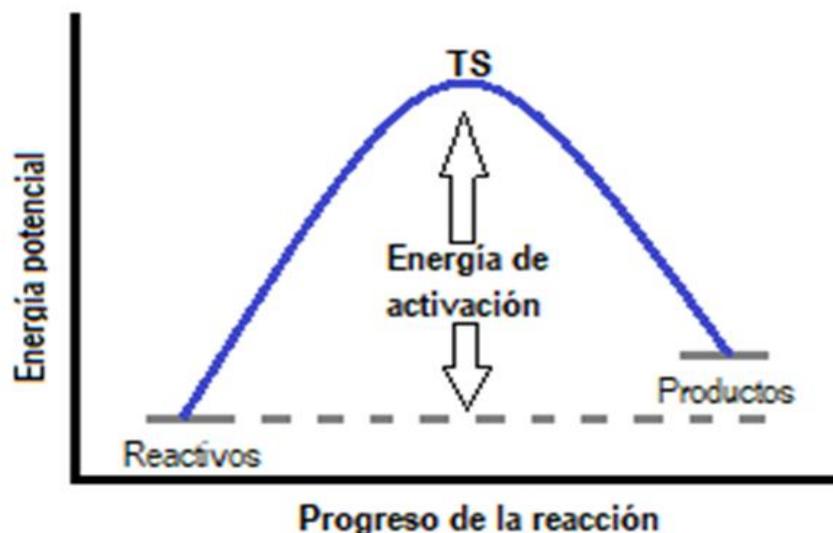


Figura 15. Representación de la barrera de energía (energía de activación)

El estado de transición (TS) es la estructura de la geometría molecular del complejo activado con suficiente energía para caer en un estado final (productos). La energía potencial de los productos puede ser mayor o menor a la de los reactivos.

Como puede observarse en la ecuación Ec.21, para poder obtener k se necesita calcular $\Delta G_c^{0\ddagger}$, la cual no puede obtenerse directamente con las herramientas de química computacional pero puede expresarse en términos que si pueden derivarse con estas herramientas:

$$\Delta G_c^{0\ddagger} = \Delta H_c^{0\ddagger} - T\Delta S_c^{0\ddagger}$$

Ec.23

Donde la entropía (S) y la entalpía (H) de los reactivos y del estado de transición para poder obtener $\Delta S_c^{0\ddagger}$ y $\Delta H_c^{0\ddagger}$ se obtienen con los programas ORCA y Q-Chem debido a que

$\Delta H_c^{0\neq}$ puede expresarse en términos de la energía de activación (E_a). De esta manera se usó una versión corregida de la ecuación de Eyring desarrollada y reportada por Robison (1978) la cual contempla estos parámetros, además considera un factor de corrección que relaciona el cambio de un estado estándar a un segundo estado del sistema analizado, y que tiene que ver con las condiciones ambientales en las que se llevan a cabo las reacciones así como las unidades correspondientes. Estos factores hacen que la ecuación de Robison tenga mayor confiabilidad que la ecuación de Eyring. La ecuación de Robison usada en este trabajo para calcular la constante de velocidad k es la siguiente:

$$k = e^m * \frac{K_B T}{h} * \exp \frac{\Delta S^{0\neq} + [R \ln(C_1^\theta / C_2^\theta)]}{R} * \exp \frac{-E_a}{RT} \quad \text{Ec.24}$$

Donde:

m : es el número de reactivos

E_a : es la energía del estado de transición.

$R \ln (C_1^\theta / C_2^\theta)$: es el factor de corrección añadido a la ecuación de Eyring por Robison, con este factor se puede cambiar del estado estándar C_1^θ a otro estado estándar C_2^θ .

C_1^θ : es el primer estado estándar, en este estudio es igual a 1 atm para el cálculo de frecuencias.

C_2^θ : es el segundo estado estándar, para la fase gaseosa tiene las unidades de moléculas/cm³ (para la Ruta 1) y moléculas²/cm⁶ (para la Ruta 2), en el caso de la Ruta 3 donde las reacciones tienen lugar en fase acuosa las unidades son (mol/L).

$\Delta S^{0\neq}$: Es la entropía del estado de transición en el estado estándar.

5.4.3.1 Método computacional para obtener k

Como se mencionó en la sección previa, se utilizó la ecuación Robison (Ec.24) para obtener los coeficientes de constante de velocidad $k_{AICN+HCN}$ y $k_{AICN+HCN+H_2O}$ para la barrera más alta de la trayectoria de síntesis reportada en el artículo de Roy (2007) y que se puede ver en la Figura 5. Se tomaron las geometrías (AICN + HCN) y (AICN + HCN + H₂O) de los reactivos y productos y mediante ORCA y Q-Chem se calcularon los estados de transición TS, entropía S y energías libres entre otras propiedades necesarias para resolver la ecuación 13.

Los cálculos se hicieron considerando los escenarios (Ruta 1, Ruta 2, Ruta 3a, Ruta3b) descritos con mayor detalle en la sección 5.1, simulando condiciones estándar de presión y temperatura, esto es, para una atmósfera de presión y temperatura igual a 298.15 K (25°C), tanto para un ambiente gaseoso como para un ambiente acuoso. A continuación se describen cada uno de los pasos realizados mediante las herramientas de química computacional Q-Chem y ORCA:

1. Antes de calcular los TS primero se optimizaron las estructuras (AICN + HCN) y (AICN + HCN + H₂O) de los reactivos y productos usando el mismo nivel de teoría (B3LYP/6-311+G*) que se usó para optimizar las moléculas DAMN y DAFN.
2. Para simular los escenarios donde las reacciones se dan en un ambiente acuoso se utiliza el modelo de solvatación PCM (modelo continuo polarizable tipo conductor) mencionado en la sección 5.4.1. Debido a que el solvente que se usó en este estudio fue agua, se usó la constante dieléctrica 80.4 y el índice de refracción 1.33.
3. Después, con los reactivos y productos ya optimizados se realizaron los cálculos de los estados de transición con el método llamado NEB_TS (The Nudged Elastic Bond with TS Optimization).
4. Para corroborar que los estados de transición (TS) encontrados convergieron de manera correcta, se realizó un cálculo de frecuencias vibracionales a las geometrías de las estructuras de los TS. En las salidas de dichos cálculos se verificó que hubiese una frecuencia negativa, lo cual quiere decir que efectivamente se encontró un punto de silla en la superficie de energía potencial entre los reactivos y los productos.
5. Para obtener la energía, la entropía y entalpía, se hicieron cálculos de frecuencia vibracional a los reactivos y productos optimizados, sin embargo, para corroborar la correcta optimización de dicho cálculo se buscó que no hubiese frecuencias negativas, de lo contrario fue necesario repetir los cálculos de optimización y frecuencias hasta no encontrar frecuencias negativas.

Cabe señalar que las geometrías (AICN + HCN) y (AICN + HCN + H₂O) en solvatación acuosa (PCM) no pudieron ser completamente optimizadas, lo cual podría ser un factor que influya en la obtención de k para esas estructuras.

Finalmente calculé las diferencias de energía, entropía S y entalpía H entre los reactivos y estados de transición para obtener ΔE_a , $\Delta S_c^{0\neq}$ and $\Delta H_c^{0\neq}$ respectivamente. Por último los datos requeridos fueron incorporados en la ecuación 13.

5.5 Cálculo de la concentración de DAMN en la Tierra joven.

Para obtener el rendimiento de adenina, se requiere tener la estimación de la posible concentración de diaminomaleonitrilo (DAMN) por cm² en la superficie de la Tierra durante su etapa prebiótica. Debido a que DAMN es un tetrámero del ácido cianhídrico HCN (C₄H₄N₄), en este trabajo se asumió que la abundancia de DAMN dependería del inventario de HCN en la Tierra joven. Esto nos permite calcular de manera aproximada el inventario de HCN dada una composición atmosférica de CO₂ y N₂, y con esto calcular la concentración inicial de DAMN para nuestro código que calcula el rendimiento de adenina. Rimmer y Rugheimer (2019) realizaron un análisis del posible inventario de HCN para diferentes composiciones atmosféricas ricas en nitrógeno (N₂/CO and N₂/CO₂) con diferentes razones de C/O, tomando en cuenta distintos escenarios (fotoquímica, impactos y vulcanismo). Ellos señalan que el HCN se produce más fácilmente en una atmósfera rica en metano (CH₄) o acetileno (C₂H₂), pero para atmósferas dominadas por CO no puede ser producido en cantidades significativas (> 1 ppm). La atmósfera modelada en este trabajo está compuesta por 10% de CO₂ y 90% de N₂ y con una razón de C/O = 0.5. Respecto a la cantidad de CH₄, se consideró un rendimiento bajo de CH₄ puesto que en los trabajos de Guzmán-Marmolejo et al. (2013) y de Wogan et al. (2020) se señala que la producción de CH₄ es baja cuando se forma únicamente por procesos geológicos. Con base en lo anterior y en los resultados de la Figura 6 del trabajo de Rimmer y Rugheimer (2019) se eligió un valor ilustrativo de tasa de mezcla de 1×10^{-8} como condición inicial para el HCN, sin embargo, es importante tomar en cuenta que la abundancia de HCN puede ser mayor

debido a grandes impactos, tal como estuvo expuesta la Tierra arqueana (p.e. Parkos et al., 2018; Catling and Zahnle, 2020).

A partir de la ecuación de los gases ideales se calculó el número de moléculas de HCN equivalente a una razón de mezcla de 1×10^{-8} para una atmósfera con 1 bar de presión en una unidad de volumen (1 cm^3).

$$N = \frac{P_{HCN} * V}{R_B * T} \quad \text{Ec.25}$$

Donde:

N: Número de moléculas de HCN.

P: Presión atmosférica parcial de HCN (1×10^{-8} bar).

R_B: Constante de Boltzmann (1.381×10^{-23} Joules * moléculas⁻¹ K⁻¹).

T: Temperatura (298.15 K)

Para un ambiente gaseoso, se obtuvo una densidad numérica inicial de HCN de 2.42×10^{11} moléculas cm^{-3} , por lo tanto este valor se usó para la Ruta 1 y la Ruta 2. Para obtener la concentración inicial de HCN cuando las reacciones tienen lugar en un ambiente acuoso (Ruta 3), se aplicó la ley de Henry, en la cual se asume que el HCN de la atmósfera está en equilibrio con el HCN en agua, para ello se usó la constante de la Ley de Henry para este compuesto ($7.5 \text{ kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$), finalmente se obtuvo un valor de 4.52×10^{13} moléculas/ cm^3 , cuyo valor en unidades de mol/L es igual a 7.5×10^{-8} .

Luego, para calcular la producción máxima de adenina ($\text{H}_5\text{C}_5\text{N}_5$), se asumió que todas las moléculas de HCN participan en las reacciones de la ruta de síntesis de adenina. De acuerdo a lo anterior, y tomando en cuenta que se necesitan cuatro moléculas de HCN para producir una molécula de DAMN, y que se necesita de una molécula más de HCN en la reacción R3 para obtener adenina, entonces se tomaron 4/5 del total de moléculas de HCN para calcular la concentración inicial de DAMN ($\text{H}_4\text{C}_4\text{N}_4$), y se tomó 1/5 de moléculas de HCN para incluirlas en la reacción R3 ($\text{AICN} + \text{HCN} \rightarrow \text{adenina}$).

Después de realizar los cálculos mencionados se obtuvo que la concentración máxima de DAMN es de 2.23×10^{17} moléculas por cm^3 .

VI. Resultados

6.1 Radiación ultravioleta en la superficie de un PPH

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante el modelo fotoquímico ATMOS descrito en la sección 5.3.2. Uno de los objetivos centrales de este estudio fue determinar el flujo UV $I(\lambda)$ entre 100 y 400 nm de una muestra de estrellas (AD Leonis, Próxima Centauri y el Sol joven) que llegaría a la superficie de un planeta potencialmente habitable (PPH) con atmósfera de CO₂ y N₂. Se realizaron los cálculos de los flujos UV considerando distintas atmósferas de CO₂ y N₂ para un PPH, las atmósferas que se consideraron se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. *Concentraciones de CO₂ y N₂ para 3 atmósferas*

Atmósfera	CO ₂	N ₂
	Concentración (bar)	Concentración (bar)
1	0.01	0.99
2	0.03	0.97
3	0.1	0.9

En la Figura 16 se muestran los resultados de los flujos UV (en número de fotones) provenientes de la estrella enana M Próxima Centauri en su estado tranquilo, que llegarían a la superficie de Próxima b considerando las 3 composiciones atmosféricas presentadas en la Tabla 2.

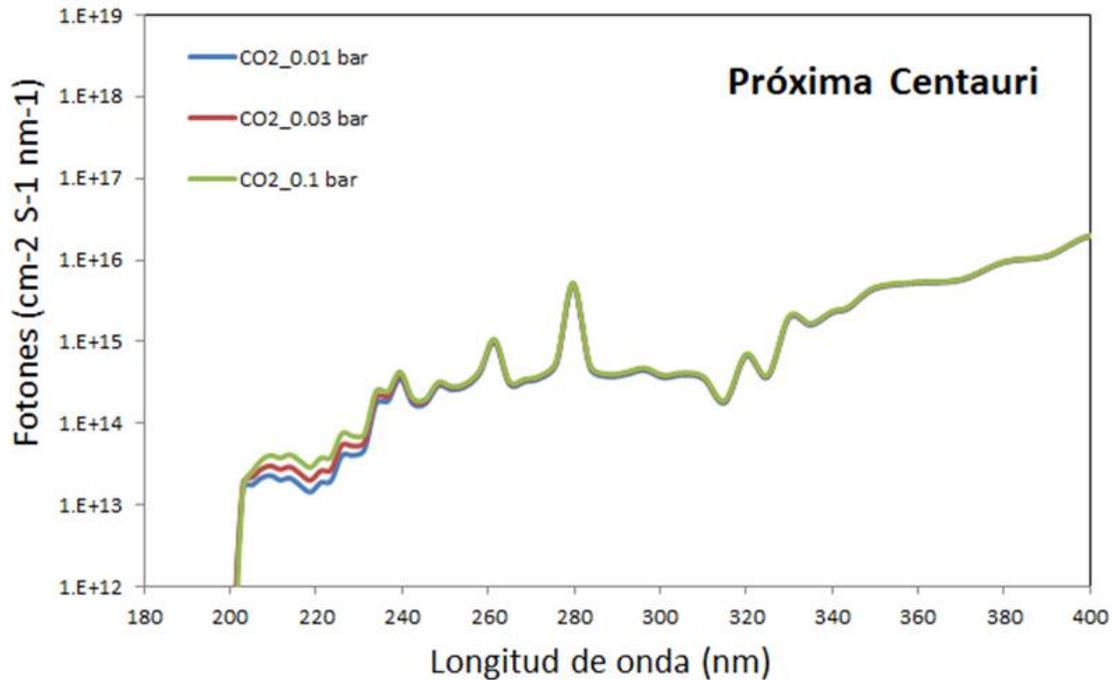


Figura 16. Flujo UV de Próxima Centauri que llegarían a la superficie de Próxima b

Se muestra el flujo de fotones UV (Flujo UV) provenientes de Próxima Centauri que llegarían a la superficie de Próxima b. Se usaron distintas composiciones atmosféricas de CO₂ y N₂. El planeta está a una distancia donde recibiría un flujo igual al que recibe el planeta Próxima b de Próxima Centauri.

Se puede observar que en todos los casos, el flujo ultravioleta que alcanza la superficie del planeta Próxima b, son longitudes de onda arriba de 200 nm. Por otro lado, dicho flujo es casi el mismo, independientemente del porcentaje de CO₂ en su atmósfera.

Debido a que no se obtuvo una diferencia significativa en los flujos ultravioleta para las distintas atmósferas, para el siguiente paso, no fue necesario tomar los resultados de las 3 atmósferas así que sólo se consideró la composición atmosférica que permitió que llegara el mayor flujo de fotones ultravioleta a la superficie del planeta, por lo cual, los cálculos posteriores se hicieron solo para la atmósfera 3 (0.1 bar de CO₂ y 0.9 bar de N₂).

Por otro lado, como se menciona en la sección 4.4, las estrellas enanas M presentan periodos de alta actividad dentro de los cuales pueden emitir fulguraciones (en inglés llamadas “flares”) en el rango X-UV. Debido a que este fenómeno podría tener un impacto en la síntesis de moléculas de importancia prebiótica en un PPH, para el análisis de este trabajo se incluyó el caso extremo del flujo ultravioleta de una fulguración energética (10^{34}

ergs) emitida por AD Leonis. Dicha fulguración fue reportada por (Hawley and Pettersen, 1991) y tuvo una duración de 14,500 segundos. Miranda y colaboradores (en preparación) usaron esa fulguración, y mediante una nueva versión de ATMOS llamada “Flaremos” que contempla variaciones temporales de los flujos estelares de acuerdo a Segura y colaboradores (2010) y Tilley (2019), calcularon el flujo ultravioleta que llegaría a la superficie de un PPH (con la misma composición atmosférica de los casos aquí trabajados).

En éste trabajo se usó el flujo ultravioleta máximo (calculado por Miranda y colaboradores) que llegó a la superficie del PPH durante la fulguración mencionada, lo cual sucedió 1,114 segundos después de que comenzada la fulguración, es decir, un paso después del máximo total de la fulguración, la cual se dio a los 1,080 segundos. En la Figura 17 se muestra el máximo del flujo UV de la fulguración transformado a fotones que llegarían a la superficie de un PPH, en la misma figura también se incluye el flujo que llegaría a la superficie de un PPH para el flujo UV de AD Leonis en su estado base.

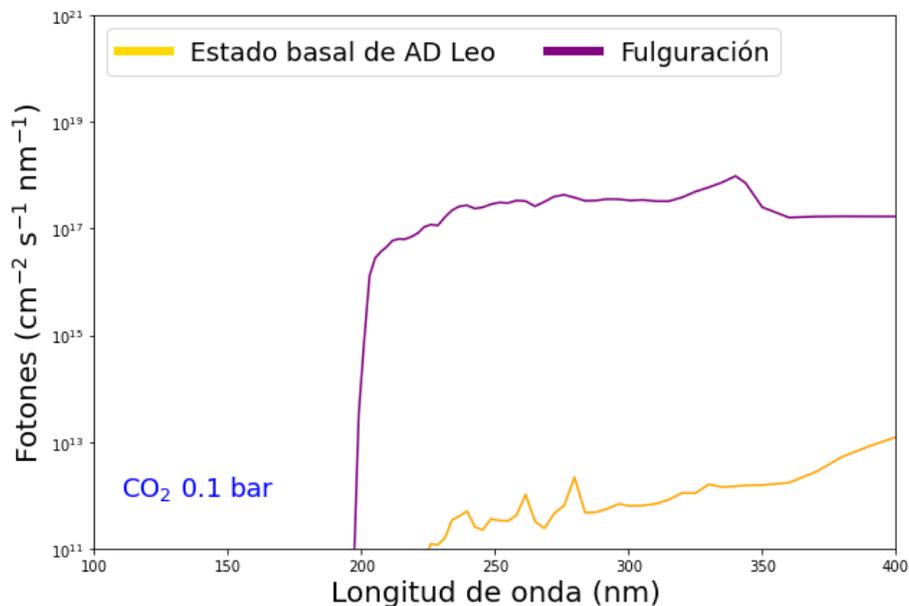


Figura 17. Flujo UV de AD Leonis (de una fulguración y de su estado tranquilo) que llegaría a la superficie de Próxima b.

Logaritmo del flujo UV en número de fotones de AD Leonis que llegaría a la superficie de un planeta potencialmente habitable. En amarillo para el flujo de AD leonis en su estado tranquilo y la curva morada para el máximo de una fulguración energética de AD Leonis (10^{34} ergs) después de 1080 segundos de iniciada la fulguración calculada por Miranda y colaboradores (en revisión). Se usó una atmósfera del 10% de CO₂.

6.2 Coeficientes de absorción $\sigma(\lambda)$

En esta sección se presentan los resultados de los cálculos realizados mediante los programas de química computacional ORCA y Q-Chem descritos en la sección 5.4. Los parámetros que se calcularon por medio de éstos métodos es la sección recta $\sigma(\lambda)$ de las moléculas diaminomaleonitrilo DAMN y diaminofumaronitrilo DAFN y la constante de reacción k de reacción de AICN a adenina, sin embargo, puesto que para la obtención de k se requirió de una metodología diferente que para σ , los resultados para el cálculo de k se muestran más adelante, en la sección 6.4.

Para obtener $\sigma(\lambda)$, tal como se describe en la sección 5.4.2 de forma más detallada, se necesita primero obtener la fuerza del oscilador f lo cual se hizo haciendo un cálculo de los espectros electrónicos con el método CASS después de optimizar las moléculas DAMN y DAFN con el método B3LYP. La Tabla 3 muestra la intensidad de f considerando que las moléculas se encuentran en forma gaseosa y para el caso en que las moléculas estuvieran en un ambiente acuoso.

Tabla 3. *Intensidad de fuerza del oscilador (f)*

Molécula	Longitud de onda λ (nm)	Fuerza del oscilador f (sin unidades)
DAMN (gas)	159.6	0.0159
	278.5	0.4601
DAMN (agua)	159.8	0.0151
	278.3	0.4601
DAFN (gas)	167.2	0.0000
	306.3	0.4123
DAFN (agua)	165.9	0.0000
	302.2	0.4240

En inglés llamado "Oscillator strength"

Las fuerzas del oscilador (f) que se obtuvieron se usaron en la ecuación Ec.19 para obtener el coeficiente de absorción molar $\mathcal{E}(\lambda)$. Usualmente, estos coeficientes de absorción molar se utilizan para modelar espectros de absorción como los que se obtienen de forma experimental. Los datos que se obtuvieron de los espectros electrónicos posteriormente fueron usados en la ecuación Ec.20 para obtener $\sigma(\lambda)$.

En la Figura 18 se comparan las secciones rectas de las moléculas DAMN y DAFN simuladas (con ORCA) en medio acuoso y fase gaseosa. Para estos cálculos se utilizaron los flujos UV de la muestra de estrellas que llegarían a la superficie de un PPH, los cuales se obtuvieron mediante el código ATMOS (ver sección 5.3.2). En la gráfica se incluye la curva del flujo UV máximo de una fulguración emitida por AD Leonis (reportada por Miranda y colaboradores) así como el flujo UV de una lámpara de mercurio reportado por Ranjan y Sasselov (2016). En la sección 5.3.6 se da una descripción más detallada sobre el flujo UV de la lámpara.

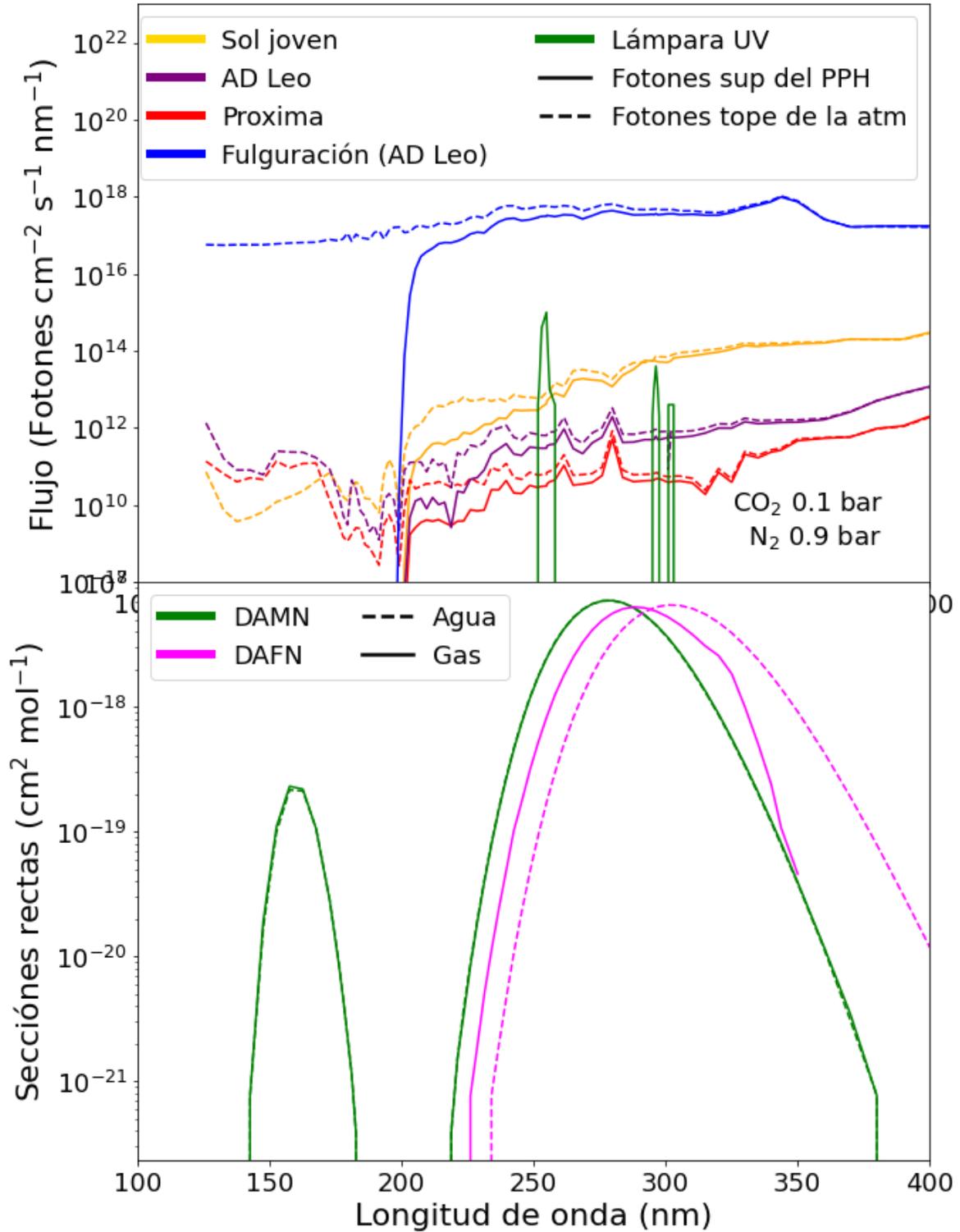


Figura 18. Flujos UV y secciones eficaces (rectas).

En la parte de arriba se muestran los resultados obtenidos con el código ATMOS de los flujos UV que llegarían a la superficie (sup) de un planeta potencialmente habitable PPH (líneas punteadas) con atmósfera de CO_2 (a una concentración de 0.1 bar) para la

radiación ultravioleta entre 125 y 400 nm de tres tipos espectrales de estrellas: AD Leonis, Próxima Centauri y Sol joven (cuando éste tenía aproximadamente 0.5 Ga). Las curvas continuas representan la radiación que llegaría al tope superior de la atmósfera de un PPH. Se incluye el flujo UV de un máximo de una fulguración emitida por AD Leonis. También se incluye el flujo reportado por Ranjan y Sasselov de una lámpara de mercurio. (Abajo) Se muestran las secciones transversales de absorción de diaminomaleonitrilo (DAMN) y diaminofumaronitrilo (DAFN) en gas y fase gaseosa.

6.3 Tasas de fotólisis (J)

En esta sección se muestran las tasas de fotólisis (J) requeridas para el código desarrollado en este trabajo (ver secciones 5.1 y 5.2), el cual calcula el rendimiento de adenina debido a la interacción con el flujo de fotones ultravioleta (flujo UV), $I(\lambda)$. Las J se calcularon para distintos ambientes: Sol joven, AD Leonis, Próxima Centauri, el máximo de una fulguración emitida por AD Leonis y para una lámpara UV (de mercurio).

Las J se obtuvieron a partir de los cálculos de los flujos UV, $I(\lambda)$, que llegarían a la superficie de un planeta potencialmente habitable y los cálculos de las secciones rectas $\sigma(\lambda)$, de las moléculas DAMN y DAFN que forman parte de una ruta de síntesis de adenina (Figura 1) para los escenarios donde las reacciones químicas se llevan a cabo en un ambiente gaseoso y para el caso en que las reacciones se dan en un ambiente acuoso.

Las tasas de fotólisis necesarias para los distintos escenarios se muestran en la Tabla 1 de la sección 5.3, mientras que la Tabla 4 muestra los valores que se obtuvieron una vez incorporados los datos de los cálculos de $I(\lambda)$ y $\sigma(\lambda)$ (ver secciones 6.1 y 6.2) en la ecuación Ec.17.

Tabla 4. Tasa de fotólisis (J)

Reacción	Tasa de fotólisis [s^{-1}]				
	Sol joven Estado tranquilo	Proxima Estado tranquilo	AD Leo Estado tranquilo	AD Leo Fulguración	Lámpara UV
J_1 DAMN \rightarrow DAFN (gas)	1.1×10^{-1}	4.27×10^{-4}	3.23×10^{-3}	1.55×10^{-3}	2.89×10^{-2}
J_2 DAFN \rightarrow AICN (gas)	2.78×10^{-1}	4.13×10^{-4}	3.16×10^{-3}	1.43×10^{-3}	3.18×10^{-2}
J_1 DAMN \rightarrow DAFN (Agua)	1.0×10^{-1}	4.28×10^{-4}	1.99×10^{-3}	1.56×10^{-3}	2.92×10^{-2}
J_2 DAFN \rightarrow AICN (Agua)	2.5×10^{-1}	3.76×10^{-4}	2.99×10^{-3}	1.42×10^{-3}	4.6×10^{-2}

6.4 Constante de velocidad (k)

En esta sección se muestran los resultados de los cálculos de la constante de velocidad (k) de la reacción R3 que va de AICN + HCN hacia adenina. La Figura 19 muestra las energías de los reactivos, estados de transición (TS) y productos calculados para los distintos escenarios descritos en la sección 5.1. Las barreras de reacción que se aprecian en la gráfica, es la energía que se requiere para pasar de reactivos a productos, también conocida como energía de activación (E_a), como se explica en la sección 5.4.3, en una reacción química, antes de convertirse los reactivos en productos se forma lo que se conoce como complejo activado o estado de transición (TS).

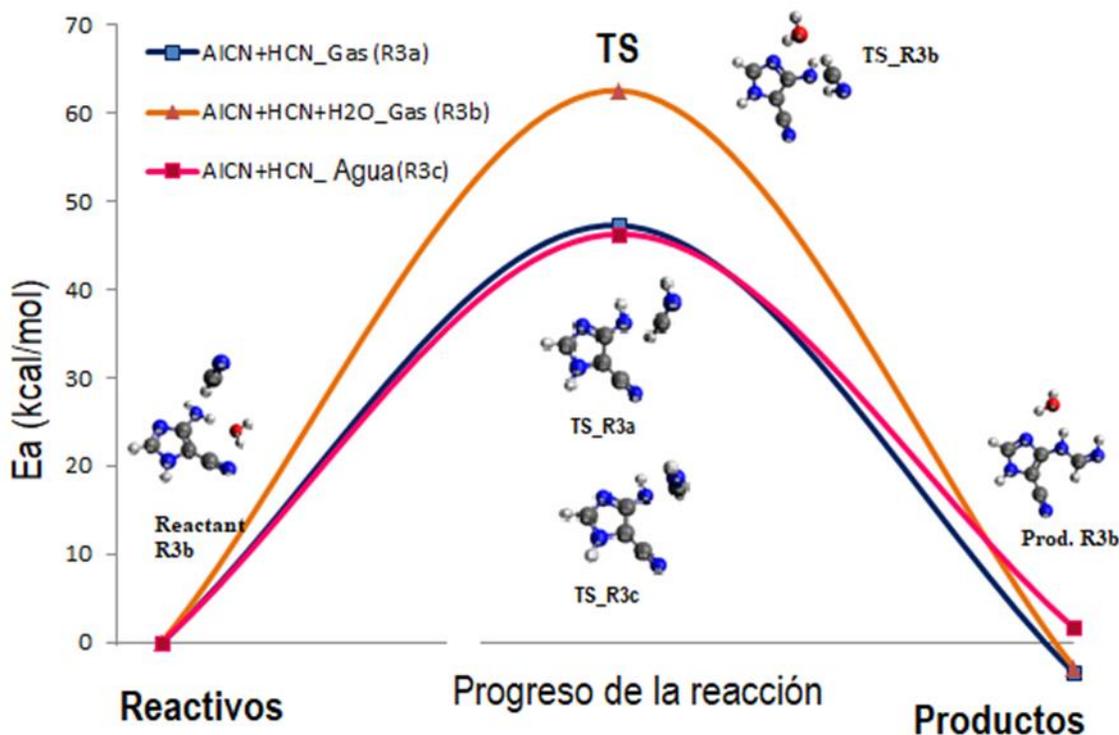


Figura 19. Barreras de energía.

Muestra las energías de activación (E_a) entre el estado de transición (TS) y el estado basal de los reactivos (pendiente del lado izquierdo de la curva) de la reacción R3 para los 3 distintos escenarios: Escenario “a” donde las reacciones ocurren en medio gaseoso sin molécula de agua como catalizador (azul); escenario “b”, las reacciones ocurren en un medio gaseoso con una molécula de agua como catalizador (naranja); escenario “c”, las reacciones ocurren en un medio acuoso (rosa). Se muestran las geometrías optimizadas de los reactivos y productos para el escenario b, donde las reacciones se dan en fase gaseosa con una molécula de agua como catalizador. En la parte central se muestran las geometrías de los estados de transición para los tres escenarios. Carbono (negro), nitrógeno (azul), oxígeno (rojo), hidrógeno (blanco).

En la Tabla 5 se presentan los parámetros termodinámicos que se obtuvieron con el cálculo de frecuencias del estado basal (BS) y del estado de transición (TS) para obtener la barrera de reacción entre AICN + HCN y adenina (sección 5.4.3). El nivel de teoría usado fue B3LYP/6-311+G* y los cálculos se realizaron para condiciones estándar de presión y temperatura (P=1 bar y T=25°C).

Tabla 5. *Parámetros termodinámicos*

Estructura molecular	ZPVE (Kcal/mol)	TFE (Hartrees)	S (cal/mol*Kelv)	H (Kcal/mol)
AICN+HCN_Gas_Reactivo.	65.812	-467.37828	105.856	73.025
AICN+HCN_Gas_TS	63.992	-467.29998	90.418	69.858
AICN+HCN_Gas_Producto.	68.199	-467.38768	93.484	74.348
AICN+HCN+H ₂ O_Gas_Reactivo	81.228	-543.83889	121.391	90.424
AICN+HCN+H ₂ O_Gas_TS	77.904	-543.73425	109.921	86.170
AICN+HCN+H ₂ O_Gas_Producto	84.009	-543.84804	107.319	91.972
AICN+HCN_PCM_Reactivo	65.843	-467.34036	104.08	71.629
AICN+HCN_PCM_TS	64.595	-467.26459	89.596	69.896

Con la información de la Tabla 5 se calcularon las energías relativas (energía de activación E_a y diferencia de entropía ΔS), donde E_a es la suma de la energía libre total (TFE) más la energía vibracional del punto cero (ZPVE) entre el estado base y el estado de transición.

Tabla 6. *Energías relativas (energía de activación (E_a) y $\Delta S_{BS \rightarrow TS}$)*

Estructura molecular	E_a (Kcal/mol)	$\Delta S_{BS \rightarrow TS}$ (cal/mol)
AICN+HCN Gas phase (BS \rightarrow TS)	47.31	-15.438
AICN+HCN+H ₂ O Gas phase (BS \rightarrow TS)	62.60	-11.470
AICN+HCN water (BS \rightarrow TS)	46.29	-14.484

Por último, en la Tabla 7 se muestran los resultados de las constantes de velocidad que se obtuvieron al usar las energías relativas de la Tabla 6 en la ecuación de Eyring.

Tabla 7. Constante de velocidad (*k*)

Reacción	Constante de velocidad (<i>k</i>)
AICN + HCN → adenine (gas)	$1.667 \times 10^{-44} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$
AICN + HCN + H ₂ O → adenina (gas)	$2.016 \times 10^{-54} \text{ cm}^6 \text{ moléculas}^{-2} \text{ s}^{-1}$
AICN + HCN → adenina (agua)	$8.54 \times 10^{-23} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

6.5 Abundancias de adenina

En esa sección se muestran los resultados obtenidos del código escrito para este trabajo (descripción detallada del código en las secciones 5.1 y 5.2), cuyo objetivo principal es la obtención de las abundancias de la ruta de síntesis de adenina (número de moléculas) que podrían formarse en la superficie un planeta potencialmente habitable debido a los flujos UV provenientes de una muestra de estrellas.

Para correr el código se consideraron los valores iniciales de los coeficientes *J* y *k* cuyos resultados se muestran en las secciones 6.3 y 6.4 respectivamente, así como las concentraciones iniciales de DAMN ($1.94 \times 10^{11} \text{ moléculas cm}^{-3}$ para las reacciones en gas y $6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para las reacciones en medio acuoso) calculadas en la sección 5.5 para la Tierra joven con una composición atmosférica de 10% de CO₂ y 90 % de N₂. En la ruta donde hay una molécula de agua como catalizador, pero las reacciones se dan en un ambiente gaseoso (R3b), se usó dentro del código una concentración de agua en la atmósfera cercana a la calculada en la superficie por el modelo fotoquímico ATMOS, cuyo valor es $2.21 \times 10^{17} \text{ moléculas cm}^{-3}$.

Por otro lado, para obtener la abundancia de adenina debido al flujo UV de una fulguración emitida por AD Leonis, se asumió que todas las moléculas DAMN de inicio se transforman de manera instantánea en DAFN, esto debido a que nuestros resultados muestran que las tasas de fotólisis son varios órdenes de magnitud más altas que para el estado base de dichas moléculas (ver Tabla 4). Por lo anterior, las ecuaciones que se usaron para modelar la abundancia de adenina debido a una fulguración fueron las ecuaciones 6a y 6b para su caso respectivo. La Tabla 8 muestra las abundancias de adenina que se

obtuvieron de para cada una de las fuentes de UV consideradas en éste estudio. En la Figura 20 y la Figura 21, se muestra la evolución temporal de las abundancias de las moléculas de la ruta de síntesis de adenina (DAMN, DAFN, AICN y adenina) para las distintas fuentes de radiación UV, a partir de los resultados de los cálculos que se hicieron con el código que se desarrolló para el presente estudio.

Tabla 8. *Abundancia de adenina (en número de moléculas por cm³) Después de 10 horas de haber recibido el flujo UV, para planetas en la zona habitable del Sol, Próxima, AD Leonis y para una lámpara de mercurio (con emisión alrededor de 224 nm). Las abundancias se muestran en comparación con las abundancias calculadas para la Tierra.*

Ruta de síntesis	Abundancia de adenina (moléculas/cm ³)				
	Sol joven (Estado tranquilo)	Próxima (Estado tranquilo)	AD Leo (Estado tranquilo)	AD Leo (Fulguración)	Lámpara UV
DAMN→DAFN→AICN+HCN →adenina (gas)	1	0.83	0.94	0.96	0.96
DAMN→ DAFN→ AICN+HCN+H ₂ O → adenina (gas)	1	1.67	1.79	2	1.92
DAMN→DAFN→ AICN+HCN →adenina (agua)	1	0.71	0.96	0.98	5.6

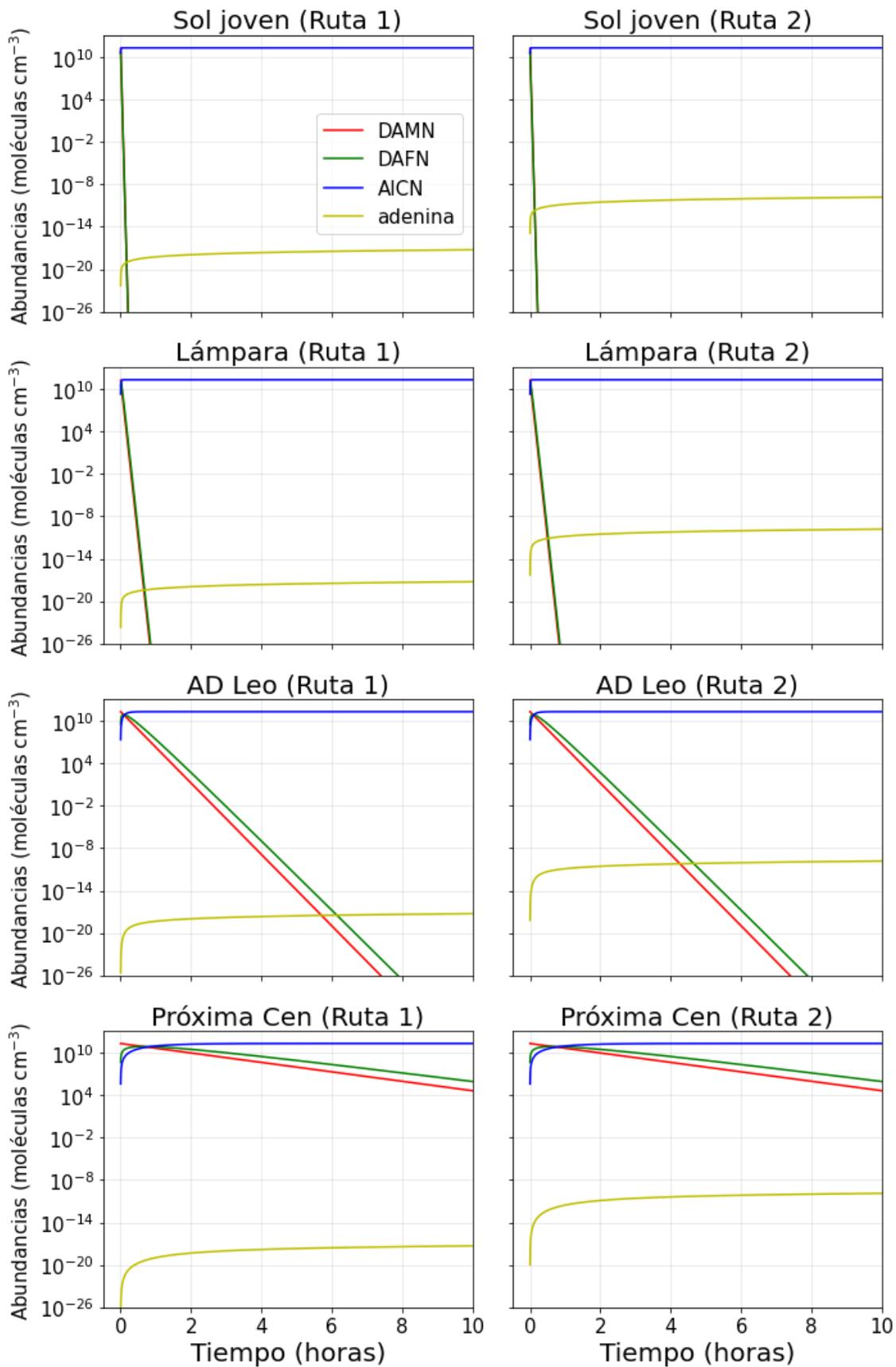


Figura 20. Resultados de los rendimientos en fase gaseosa

Muestra la evolución temporal de la densidad numérica (rendimiento) de las moléculas de la ruta de síntesis de adenina (después de 10 horas) sobre la superficie de un PPH alrededor de: el joven Sol, una lámpara de mercurio, dos enanas M (AD Leonis y Próxima). La columna de la izquierda corresponde a las reacciones de la Ruta 1 en fase gaseosa ($\text{AICN} + \text{HCN} \rightarrow \text{adenina}$); la columna de la derecha corresponde a la reacción de la Ruta 2 con una molécula explícita de H_2O como catalizador: $\text{AICN} + \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$. En todas las reacciones se consideraron condiciones estándar de temperatura y presión ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ y $P = 1\text{ atm}$).

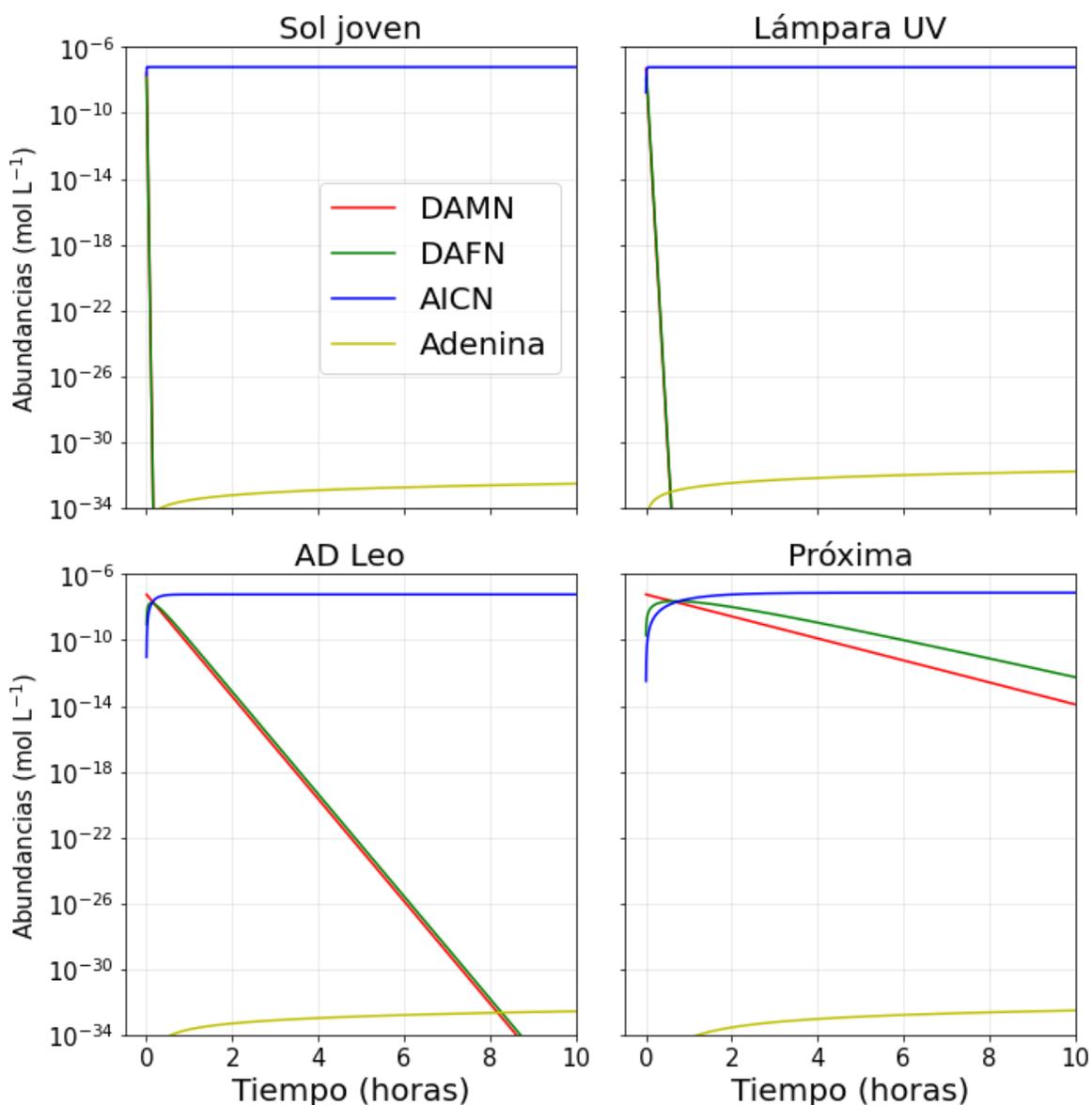


Figura 21. Resultados de los rendimientos en medio acuoso.

Evolución temporal de la densidad numérica de la Ruta 3 (reacciones en medio acuoso). Cada panel corresponde a una fuente de radiación UV: Sol joven (panel superior izquierdo), lámpara de mercurio (panel superior derecho), AD Leonis (panel inferior izquierdo) y Próxima (panel inferior derecho), en condiciones estándar de temperatura y presión ($T = 25^\circ\text{C}$ y $P = 1$ bar).

VII. Discusión

Uno de los principales motivos por el cual este trabajo se centra en el efecto que puede tener el ambiente UV de estrellas enanas M sobre la química prebiótica en un planeta potencialmente habitable (PPH), es porque la radiación ultravioleta pudo jugar un papel relevante para desencadenar reacciones de importancia prebiótica en la Tierra joven (hace aproximadamente 3.8 Ga), esto debido a que la composición atmosférica (sin una capa de ozono) permitía que parte de la radiación ultravioleta emitida por el Sol alcanzara la superficie de la Tierra durante el eón Arqueano. En el caso de las estrellas enanas M, como puede apreciarse en la Figura 18, presentan emisiones importantes en la región ultravioleta, además, poseen varias cualidades (discutidas en la sección 4.4) como su abundancia en la galaxia (~70%) y su baja luminosidad, lo cual las convierte en objetivos importantes para la búsqueda de exoplanetas, donde planetas rocosos podrían ser detectados con mayor facilidad que en estrellas más luminosas.

En el presente trabajo se utilizaron los flujos UV realistas (entre 100 y 400 nm) de una muestra de estrellas con diferente actividad cromosférica: se usó el flujo UV (de observaciones reales) de 2 estrellas tipo enana M (AD Leonis M5.5V y Próxima Centauri M3V), el espectro sintético UV del Sol joven (Clare et al., 2012) y el flujo UV de una lámpara de mercurio (Ranjan y Sasselov, 2016). AD Leonis se eligió porque es una de las estrellas enanas M con más actividad magnética (p.e. Segura et. al., 2010; Tilley et. al., 2019), y como consecuencia de ésta actividad, emite fulguraciones mayores que 10^{30} ergs con una frecuencia de docenas de veces por día, una de sus fulguraciones ha sido de las más energéticas (10^{34} ergs) observadas en estrellas enanas M (Hawley y Pettersen, 1991) cuya frecuencia podría ser de una vez por mes. Con el fin de analizar un caso extremo del impacto en la química prebiótica que podría tener la emisión ultravioleta de este tipo de fulguraciones sobre un planeta potencialmente habitable (PPH) se utilizó además del flujo UV de AD Leonis en su estado tranquilo, el del máximo de la fulguración mencionada. Próxima Centauri es menos activa que AD Leonis, se consideró dentro de la muestra de estrellas porque además de ser la estrella más cercana al Sol, posee un planeta (Próxima b) en su zona habitable y por lo tanto es importante evaluar el impacto que podría tener la radiación ultravioleta de Próxima Centauri para desencadenar reacciones de importancia

prebiótica (en particular la síntesis de adenina) sobre la superficie de Próxima b. El espectro UV del Sol joven para el presente estudio es una referencia obligada, puesto que el único ejemplo que conocemos donde emergió la vida es el de la Tierra. Por otro lado, para nuestro estudio se incluyó el flujo UV de una lámpara de mercurio, debido a que en diversos estudios experimentales donde evalúan el papel de la radiación ultravioleta como impulsor de reacciones químicas de importancia prebiótica, utilizan este tipo de lámparas, cuya emisión principal es una banda estrecha alrededor de 254 nm.

En la parte superior de la Figura 18 se muestran los flujos de fotones ultravioleta (flujo UV) que llegarían a la superficie de un PPH con atmósfera compuesta por 0.1 bar de CO₂ y 0.9 bar de N₂, en todos los casos se puede apreciar que el flujo UV que logra llegar a la superficie del PPH es a partir de los 200 nm. Dichas longitudes de onda son convenientes para reacciones de importancia prebiótica, ya que la mayoría de biomoléculas contienen grupos cromóforos (ver sección 4.3) que interactúan con fotones ultravioleta arriba de 200 nm, estos fotones al interactuar con los grupos cromóforos promueven transiciones electrónicas entre orbitales moleculares π y π^* , lo que facilita que se lleven a cabo las reacciones químicas.

7.1 Reacciones químicas y ruta de síntesis de adenina

Para este análisis se consideró el escenario más optimista en el que las reacciones se dan en una sola dirección omitiendo reacciones de destrucción. La ruta de reacción que fue seleccionada para éste estudio comienza con la molécula diaminomaleonitrilo (DAMN), porque es el primer oligómero estable del ácido cianhídrico (HCN) (p.e. Sanchez et al., 1967; Ferris and Edelson, 2002; Jeilani et al., 2016; Ruiz-Bermejo et al., 2019). La molécula de HCN ha sido reconocida como clave para la química prebiótica (p.e. Ferris et al., 1978b; Voet and Schwartz, 1983; Ferris and Hagan, 1984; Orgel, 2004; Colín-García et al., 2009; Boulanger et al., 2013; Nandi et al., 2018). Por otro lado, se eligió una ruta que requiriera radiación ultravioleta (UV) en la mayoría de las reacciones, para poder evaluar el impacto de la radiación ultravioleta de diferentes estrellas. Para la ruta de síntesis de adenina se consideraron las condiciones más favorables, lo que significa que no se incluyeron reacciones inversas o de ramificación, sin embargo, se tiene conciencia de que

son posibles otros reactivos y productos como puede ser: hipoxantina, purina o guanina (ver figura 4), sobre todo en la reacción R3 ($\text{AICN} + \text{HCN} \rightarrow \text{adenina}$). Los experimentos muestran que la adenina puede obtenerse añadiendo una molécula de HCN al 4-aminoimidazol-5-carbonitrilo (AICN), a temperatura ambiente (25°C) (p.e. Oró and Kimball, 1962; Sanchez et al., 1968b; Yadav et al., 2020) aunque dependiendo de las condiciones químicas y físicas (disolvente, temperatura, PH, catalizadores, etc.) este paso puede tener un producto diferente (p.e. Barks et al., 2010; Oró and Kimball, 1962; R. A. Sanchez et al., 1966). Por ejemplo, Oró y Kimball (1962) y Sánchez et al. (1966), encontraron que la adición de una molécula de H_2O a AICN a 100°C forma 4-aminoimidazol-5-carboxamida (AICA) y a su vez, $\text{AICA} + \text{HCN}$ produce hipoxantina. Para el planteamiento teórico de este estudio, se asumieron condiciones estándar de presión y temperatura ($T = 25^\circ\text{C}$ y $P = 1\text{ bar}$) para todas las reacciones, por lo que el producto más apropiado fue la adenina, teniendo en cuenta que la evidencia experimental indica que se requieren temperaturas más altas para obtener otros productos a partir de AICN.

Barks y colaboradores en su artículo del (2010), exploraron las posibles moléculas intermediarias (DAMN, AICN y AICA) en los procesos de formación de nucleobases de purina (purina, adenina, hipoxantina y guanina) habilitados por la radiación ultravioleta, a partir de soluciones de formamida calentadas a 130°C durante 96 horas en ausencia y en presencia de catalizadores inorgánicos (CaCO_3 y $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Para una solución de formamida pura calentada a 130°C con AICN sin irradiar con la lámpara de mercurio consiguieron obtener 500 g de adenina por gramo de formamida después de 48 horas. En el caso de la solución que contenía AICN irradiado con la lámpara de mercurio, después de 36 horas obtuvieron 450 g de adenina por gramo de formamida y registraron que después de 48 horas que había una disminución foto inducida del rendimiento de adenina, lo cual sugieren que el AICN o la adenina pueden sufrir foto descomposición, o que la radiación ultravioleta estimula la formación de moléculas más pesadas. Por lo tanto, se necesitan más experimentos y simulaciones teóricas para cuantificar el efecto de la radiación ultravioleta en la destrucción de la adenina o la generación de nuevos compuestos a partir de la adenina mediada por la interacción con fotones ultravioleta.

El cuello de botella obvio de la ruta de síntesis de adenina usada para éste trabajo, es la reacción cinética de AICN hacia adenina, en la tabla 7 se puede observar que las

constantes de velocidad (k) son muy pequeñas, esto implica que se trata de reacciones muy lentas y que es muy poco probable que se lleven a cabo en condiciones normales ($T = 25^{\circ}\text{C}$ y $P = 1 \text{ bar}$), por lo tanto, se necesita considerar condiciones especiales para que ocurran dichas reacciones, como por ejemplo, el uso de catalizadores y/o condiciones alejadas de las condiciones normales de presión y temperatura.

El AICN se considera "inmune" a la radiación ultravioleta (p.e. Ferris and Edelson, 2002; Szabla et al., 2014c) aunque, es posible que los fotones ultravioleta sean relevantes para el último paso de nuestra ruta química, al respecto, Glaser y colaboradores en su artículo del (2007) sugirieron que los pentámeros de HCN neutros (estructuras intermedias entre el AICN y la adenina) podrían ser activados por fotones ultravioleta con longitudes de onda inferiores a 296 nm y, posteriormente, esto podría conducir a la estructura de la iminoadenina. Esta posibilidad requiere un análisis detallado de los pasos intermedios desde el AICN hasta la adenina por medio de métodos de química cuántica y de esta forma analizar el efecto de la interacción con fotones ultravioleta. Para lo anterior se requiere la elección y exploración de superficies de energía potencial de estructuras moleculares para la construcción de perfiles de energía de rutas viables. Esto implica también la inclusión de la(s) nueva(s) etapa(s) en el sistema de reacciones de nuestro código, y por lo tanto, la búsqueda de métodos para solucionar sistema de ecuaciones acopladas más complejos.

Por otra parte, por medio de herramientas de química computacional (ORCA, Q-Chem, Gaussian, etc) se obtuvieron los coeficientes tasa de fotólisis $J(\lambda)$ (para las reacciones R1 y R2) y constante de velocidad (k) (para las reacciones R3a,b) considerando condiciones como las utilizadas en otros trabajos sobre síntesis de adenina en condiciones prebióticas. Además, mediante estas herramientas se pueden considerar estados excitados de las moléculas, lo que podría ayudar a disminuir las barreras de reacción, sin embargo, en éste trabajo solo se usaron los estados basales de las moléculas analizadas. Es importante señalar que el hecho de explorar e incluir en el código otras condiciones además de las mencionadas anteriormente implica realizar los análisis así como los cálculos descritos en la sección de metodología, esto implicaría (como se señaló más arriba) la búsqueda de soluciones para sistemas de ecuaciones acopladas más complejas en caso de que se requiriera la inclusión de más reacciones y variables a la ruta de síntesis. Lo anterior requiere tiempo y potencia de cálculo ya que muchas veces el solo análisis de un

mecanismo de reacción es en sí mismo complicado, o el mero hecho de considerar una temperatura diferente requiere la optimización completa de las estructuras químicas a dicha temperatura, lo que a veces lleva mucho tiempo o simplemente no se puede conseguir.

7.2 Tasas de fotólisis y el papel de la radiación ultravioleta en la química prebiótica en planetas alrededor de enanas M

Otra característica en la que se asumió un escenario “optimista”, fue en la consideración de rendimientos cuánticos de fotólisis máximos ($\Phi(\lambda) = 1$), como resultado las reacciones de fotólisis tienen una eficiencia del 100% para convertir DAMN a DAFN a AICN. La suposición “optimista” significa que los productos de estas reacciones están sobreestimados, sin embargo, unos rendimientos más realistas afectarían por igual a todas las simulaciones independientemente de la fuente de radiación ultravioleta (UV). Así, los rendimientos cuánticos no afectarían a la comparación entre los casos aquí considerados. Las cantidades relevantes para el análisis del potencial de la química prebiótica en la Tierra joven en comparación con los planetas alrededor de las enanas M son las tasas de fotólisis (J), (ver Tabla 4). A continuación se muestra los órdenes de magnitud de las tasas de fotólisis que se obtuvieron en este trabajo a partir de las distintas fuentes de radiación ultravioleta:

$$J_{\text{Proxima}} (10^{-4}) < J_{\text{AD_Leo}} (10^{-3}) < J_{\text{Lamp UV}} (10^{-2}) < J_{\text{Sol_joven}} (10^{-1}) < J_{\text{Fulguración}} (10^{+3})$$

La radiación ultravioleta (UV) de estrellas activas como AD Leonis y Próxima Centauri en su estado tranquilo, produce tasas de fotólisis de hasta 3 órdenes de magnitud inferiores a las obtenidas para el Sol joven, pero para el máximo de una fulguración de alta energía como la aquí considerada de 10^{34} ergs, las tasas de fotólisis son cuatro órdenes de magnitud mayores que para el Sol joven. Esto apoya la idea de que las fulguraciones pueden ser buenos impulsores de química prebiótica en planetas alrededor de enanas M (p.e. Ranjan et al., 2017; Rimmer et al., 2018), siempre que este mismo fenómeno no remueva la atmósfera planetaria. Las observaciones de Kepler indican que tales

fulguraciones ocurren cada 100 a 1000 días en promedio (Yang and Liu, 2019) para las enanas M. Para los tipos espectrales M3 a M4, las observaciones de Kepler y TESS muestran que las fulguraciones de 10^{34} ergs tienen una frecuencia de 10 a 100 días por llamarada (Bogner et al., 2022; Ramsay et al., 2021). Próxima Centauri presentaría fulguraciones con magnitudes superiores a 10^{34} ergs cada dos años (Vida et al., 2019). Se necesitan modelos o experimentos dependientes del tiempo que consideren flujos UV variables en el tiempo para una mejor evaluación de su posible papel en la química prebiótica en PPHs alrededor de enanas M.

Otra forma de evaluar los resultados aquí presentados, es considerando la rapidez con la que las reacciones mediadas por fotones ultravioleta conducen a un rendimiento del 50% de AICN. Este rendimiento se seleccionó de acuerdo a lo reportado por Rimmer y colaboradores en su artículo del (2018), donde explican que un rendimiento del 50% en cada paso significa un rendimiento global del 0,1% en las reacciones de siete pasos. La Tabla 9, muestra el momento en que el rendimiento de AICN es del 50%. Estos números indican que incluso en los planetas con menos fotones ultravioleta, las reacciones se producen en unas pocas horas, lo que puede ser mejorado con el uso de catalizadores.

Tabla 9. 50% de rendimiento de AICN

50% AICN	Sol joven	Lámpara de mercurio	AD Leonis	Proxima Centauri
	Tiempo (seg)	Tiempo (seg)	Tiempo (seg)	Tiempo (seg)
Path 1	10	55.5	526	4005
Path 2	10	55.5	526	4005
Path 3	0.0013	0.005	0.3	1

Tiempo en alcanzar el 50% de rendimiento de AICN en cada ruta de reacción (Path 1, Path 2 y Path 3) para cada fuente de flujo de fotones ultravioleta (UV).

7.3 Experimentos frente a modelos teóricos

La mayoría de los trabajos que estudian la síntesis abiótica de adenina de forma experimental bajo distintas condiciones, obtienen rendimientos entre 0.03 y 0.04 % de adenina (en la sección 4.2 se describen con más detalle dichos trabajos), incluso existen estudios como los realizados por Oro y Kimball (1961) donde han obtenido rendimientos altos (~5%). Los resultados de éste estudio computacional están lejos de esos porcentajes de rendimiento de adenina, tal como se puede apreciar en las figuras 20 y 21, esto es,

porque en los experimentos mencionados utilizan grandes concentraciones iniciales de uno o más catalizadores, así como diferentes condiciones ambientales que se alejan de las condiciones estándar (1 bar de presión, 25°C de temperatura). Por otro lado, uno de los escenarios que se tomó en cuenta para este trabajo, fue para reacciones en un ambiente gaseoso, sin embargo algunos estudios señalan la producción de moléculas de importancia prebiótica tales como las purinas tienen bajas probabilidades de formarse en fase gaseosa. Por lo anterior y debido a que la reacción cinética R3 tiene altas barreras de reacción, no se esperaba obtener grandes rendimientos de adenina en fase gaseosa.

Se puso a prueba los resultados de Roy y colaboradores del (2007), quienes reportaron que una molécula de agua puede bajar la barrera de energía para producir adenina a partir de AICN (R3b), principalmente debido a que podría haber agua disponible en las atmósferas de planetas potencialmente habitables. En el presente estudio se encontró que ésta reacción (R3b) produce siete órdenes de magnitud más adenina que la reacción en fase gaseosa sin la molécula de agua como intermediaria (R3a); lo cual aumenta el rendimiento que se obtiene sin la molécula de agua, sin embargo, no lo suficiente para propiciar una química prebiótica tal como se señala en Rimmer et al. (2018) Por otro lado, hay que destacar que nuestros resultados tampoco fueron favorables para la reacción en medio acuoso debido a que no se incluyó ningún catalizador y además se consideró una concentración inicial muy baja de HCN, ya que se asumió que el HCN se forma primero en la atmósfera y después se disuelve en el agua. Respeto al HCN es importante señalar que puede formarse debido a otras fuentes (por impactos de asteroides o cometas, por ejemplo) y por lo tanto, puede concentrarse en formaciones geológicas específicas, como por ejemplo, en estanques o en cráteres formados por impactos (p.e. Cleaves, 2013; Pearce et al., 2022, 2017).

Puesto que los resultados fueron obtenidos por medio de herramientas de química computacional, una recomendación que surge a partir de éste trabajo, es que para futuros modelos teóricos se explore si la reacción de AICN hacia adenina puede propiciarse por la interacción con fotones UV, o si al menos se puede bajar la barrera de reacción y hacerla más favorable, tal como se sugiere en los resultados experimentales de Barks y colaboradores (2010), también debería explorarse rutas que incluyan catalizadores que se ha encontrado que funcionan en experimentos.

Ranjan y Sassellov (2016) mostraron que la "radiación de una lámpara de mercurio de banda estrecha alrededor de 254 nm es una aproximación aceptable para los experimentos prebióticos, sin embargo advierten que "las tasas de reacción medidas bajo la radiación de una lámpara de banda estrecha pueden ser posiblemente diferentes de las medidas bajo la irradiación correspondiente al entorno prebiótico por múltiples órdenes de magnitud". La modelación teórica presentada en este trabajo muestra que las tasas de fotólisis obtenidas utilizando el flujo UV completo y los coeficientes de absorción en el rango de longitudes de onda relevante (200 nm a 400 nm) es un orden de magnitud mayor que las tasas obtenidas con la lámpara de mercurio. En el mismo artículo, Ranjan y Sassellov (2016) destacan el argumento de que la alta intensidad de la lámpara sirve para acelerar la fotoquímica UV a escalas de tiempo más accesibles en el laboratorio, sin embargo, las simulaciones realizadas para éste trabajo, muestran que las reacciones debido al flujo UV que llegaría a la superficie de un PPH son cinco veces más rápidas que aquellas obtenidas con la lámpara de mercurio (ver Tabla 9).

Es importante señalar que tanto los experimentos como los modelos teóricos son complementarios y que ambos métodos de análisis tienen sus pros y sus contras. Los experimentos están limitados por la banda estrecha de las fuentes utilizadas para medir los coeficientes de absorción o los rendimientos de los compuestos producidos por la interacción con los fotones UV, la adición de catalizadores o reactivos sólo depende de la disponibilidad de dichos compuestos y de la configuración experimental en el laboratorio. Por otro lado, los cálculos teóricos permiten conocer mejor los mecanismos de reacción y los estados de transición entre reactantes y productos, pero el tiempo y la potencia de cálculo aumentan cuando se añaden más reactantes y cuando las moléculas aumentan su número de átomos, además los cálculos teóricos pueden servir de guía para los estudios en laboratorio, por ejemplo, en el tiempo que puede ocurrir una reacción o la energía que se necesita para que una reacción ocurra. Es necesario promover ambos enfoques para tener un panorama más completo de la química prebiótica en la Tierra o en otros ambientes fuera de la Tierra por ejemplo en otros planetas.

VIII. Conclusiones

En este trabajo se propuso una metodología computacional para estimar la producción de adenina en planetas con diferentes ambientes de radiación ultravioleta (UV). Obtuvimos las secciones eficaces UV $\sigma(\lambda)$ para DAMN y DAFN y posteriormente las tasas de fotólisis $J(\lambda)$ para evaluar el efecto del flujo estelar UV en moléculas de importancia prebiótica. Por otro lado, se obtuvieron los estados de transición (TS) así como la entropía (S), entalpía (H) y energía de activación (E_a) para las reacciones que forman adenina desde AICN+HCN, estos resultados son útiles para posteriores cálculos teóricos y aproximaciones experimentales.

Se utilizaron los flujos UV (entre 100 y 400 nm) medidos de una muestra de estrellas (2 estrellas enanas tipo M, el Sol joven y una fulguración energética de una enana M de la muestra elegida), así como el flujo de una lámpara de mercurio cuya emisión principal es en el intervalo ultravioleta (alrededor de 254 nm),

y mediante el modelo fotoquímico ATMOS se calculó el flujo de fotones ultravioleta que llegarían a la superficie (flujo UV superficial) de un hipotético planeta potencialmente habitable (PPH) con una atmósfera rica en CO₂ (10 %). Esta aproximación nos permitió considerar flujos más realistas para evaluar la producción de compuestos de relevancia prebiótica por fotólisis. Una diferencia fundamental de este trabajo con estudios experimentales, es que éstos últimos, utilizan lámparas de emisión ultravioleta, las cuales no reproducen completamente las intensidades o intervalos de longitudes de onda de la radiación ultravioleta que alcanzaría la superficie de un PPH proveniente de su estrella anfitriona. Finalmente, obtuvimos la densidad numérica de la adenina considerando las reacciones en fase gaseosa y en medio acuoso.

A partir de los resultados obtenidos se encontró lo siguiente:

*Los experimentos con lámparas ultravioleta pueden estar subestimando la producción por fotólisis de moléculas de importancia prebiótica.

*Las reacciones de fotólisis (R1 y R2) son rápidas en general, se obtiene un rendimiento del 50% de AICN en pocos segundos para el joven Sol y alrededor de 1 hora sobre el planeta Próxima b (ver Tabla 10), con la advertencia de que esos resultados se obtuvieron considerando el caso más optimista donde los rendimientos son los máximos, es decir, se asumió para el rendimiento cuántico $\Phi(\lambda)$ un valor igual a uno, además tampoco se consideraron reacciones de ramificación. Lo primero implica que para valores < 1 de $\Phi(\lambda)$ las reacciones fotoquímicas (R1 y R2) serían más lentas, sin embargo, por ser directamente proporcional a la tasa de fotólisis J , las escalas de tiempo serían de minutos a horas, pero aun así, los tiempos serían rápidos respecto a las escalas de tiempo geológicas.

*La reacción (R3) por procesos cinéticos de AICN + HCN hacia adenina es lenta (ver Tabla 7), por lo que se recomienda que en futuras investigaciones deberían considerarse otros mecanismos para este último paso de la ruta química, incluyendo la interacción con fotones UV, así como el uso de catalizadores. En particular, investigaciones experimentales muestran que los catalizadores podrían reducir las barreras de reacción entre AICN + HCN y adenina. Por lo cual, para un futuro trabajo podría considerarse un código más amplio que modele una ruta de síntesis más compleja.

*Asumiendo que todos los planetas simulados tienen la misma disponibilidad de HCN, el planeta iluminado por el Sol joven tiene mayores tasas de fotólisis que los planetas alrededor de las estrellas activas en estado tranquilo, AD Leonis y Próxima Centauri, mientras que la energía emitida por una fulguración energética (10^{34} ergs) tiene suficientes fotones para impulsar reacciones fotoquímicas relevantes para la química prebiótica.

Los planetas que rodean a las enanas M activas pueden proporcionar el entorno más favorable para la producción de compuestos relevantes para los orígenes de la vida mediada por la radiación ultravioleta entre 100 y 400 nm.

IX. Referencias

- Ahrer, E.-M., Alderson, L., Batalha, N.M., Wallack, N.L., Zieba, S., 2023. Identification of carbon dioxide in an exoplanet atmosphere. *Nature* 614, 649–652. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05269-w>
- Alderson, L., Alam, M.K., Batalha, N.E., Zhang, X., 2023. Early Release Science of the Exoplanet WASP-39b with JWST NIRSpec G395H. *Nature* 614, 664–669. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05591-3>
- Anglada-Escudé, G., Amado, P.J., Barnes, J., Berdiñas, Z.M., Butler, R.P., Coleman, G.A.L., de la Cueva, I., Dreizler, S., Endl, M., Giesers, B., Jeffers, S.V., Jenkins, J.S., Jones, H.R.A., Kiraga, M., Kürster, M., López-González, M.J., Marvin, C.J., Morales, N., Morin, J., Nelson, R.P., Ortiz, J.L., Ofir, A., Paardekooper, S.-J., Reiners, A., Rodríguez, E., Rodríguez-López, C., Sarmiento, L.F., Strachan, J.P., Tsapras, Y., Tuomi, M., Zechmeister, M., 2016. A terrestrial planet candidate in a temperate orbit around Proxima Centauri. *Nature* 536, 437–440. <https://doi.org/10.1038/nature19106>
- Arney, G., Domagal-Goldman, S.D., Meadows, V.S., Wolf, E.T., Schwieterman, E., Charnay, B., Claire, M., Hébrard, E., Trainer, M.G., 2016. The Pale Orange Dot: The Spectrum and Habitability of Hazy Archean Earth. *Astrobiology* 16, 873–899. <https://doi.org/10.1089/ast.2015.1422>
- Ascher, U.M., Petzold, L.R., 1998. *Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations*. SIAM.
- Audard, M., Gudel, M., Drake, J.J., Kashyap, V.L., 2000. Extreme-Ultraviolet Flare Activity in Late-Type Stars. *Astrophys. J.* 541, 396–409. <https://doi.org/10.1086/309426>
- Ballard, S., Johnson, J.A., 2016. The Kepler Dichotomy Among The M Dwarfs: Half Of Systems Contain Five Or More Coplanar Planets. *Astrophys. J.* 816, 66. <https://doi.org/10.3847/0004-637X/816/2/66>
- Baraffe, I., Chabrier, G., 1996. Mass-Spectral Class Relationship for M Dwarfs. *Astrophys. J.* 461, L51. <https://doi.org/10.1086/309988>
- Barks, H.L., Buckley, R., Grieves, G.A., Mauro, E.D., Hud, N.V., Orlando, T.M., 2010. Guanine, Adenine, and Hypoxanthine Production in UV-Irradiated Formamide Solutions: Relaxation of the Requirements for Prebiotic Purine Nucleobase Formation. *ChemBioChem* 11, 1240–1243. <https://doi.org/10.1002/cbic.201000074>
- Beckstead, A.A., Zhang, Y., Vries, M.S. de, Kohler, B., 1395. Life in the light: nucleic acid photoproperties as a legacy of chemical evolution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 24228–24238. <https://doi.org/10.1039/C6CP04230A>
- Bochanski, J.J., Hawley, S.L., Covey, K.R., West, A.A., Reid, I.N., Golimowski, D.A., Ivezić, Ž., 2010. The luminosity and mass functions of low-mass stars in the galactic disk. II. The field. *Astron. J.* 139, 2679–2699. <https://doi.org/10.1088/0004-6256/139/6/2679>

- Bogner, M., Stelzer, B., Raetz, S., 2022. Effects of flares on the habitable zones of M dwarfs accessible to TESS planet detections. *Astron. Nachrichten* 334. <https://doi.org/10.1002/asna.20210079>
- Boulanger, E., Anoop, A., Nachtigallova, D., Thiel, W., Barbatti, M., 2013. Photochemical Steps in the Prebiotic Synthesis of Purine Precursors from HCN. *Angew. Chem.* 125, 8158–8161. <https://doi.org/10.1002/ange.201303246>
- Buccino, A.P., Lemarchand, G.A., Mauas, P.J.D., 2007. UV habitable zones around M stars. *Icarus* 192, 582–587. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2007.08.012>
- Buccino, A.P., Lemarchand, G.A., Mauas, P.J.D., 2006. Ultraviolet radiation constraints around the circumstellar habitable zones. *Icarus* 183, 491–503. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.03.007>
- Catanzarite, J., Shao, M., Tanner, A., Unwin, S., Yu, J., 2006. Astrometric Detection of Terrestrial Planets in the Habitable Zones of Nearby Stars with SIM PlanetQuest. *Publ. Astron. Soc. Pac.* 118, 1319. <https://doi.org/10.1086/504442>
- Catling, D.C., Zahnle, K.J., 2020. The Archean atmosphere. *Sci. Adv.* <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax1420>
- Claire, M.W., Sheets, J., Cohen, M., Ribas, I., Meadows, V.S., Catling, D.C., 2012. The Evolution of Solar Flux from 0.1 Nm to 160 μm : Quantitative Estimates for Planetary Studies. *Astrophys. J.* 757, 95. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/757/1/95>
- Cleaves, H.J., 2013. Prebiotic Chemistry: Geochemical Context and Reaction Screening. *Life* 3, 331–345. <https://doi.org/10.3390/life3020331>
- Cleaves, H.J., Lazcano, A., Ledesma Mateos, I., Negrón-Mendoza, A., Peretó, J., Silva, E., 2014. Plasmogeny, in: Cleaves, H.J., Lazcano, A., Ledesma Mateos, I., Negrón-Mendoza, A., Peretó, J., Silva, E. (Eds.), *Herrera's "Plasmogenia" and Other Collected Works: Early Writings on the Experimental Study of the Origin of Life*. Springer, New York, NY, pp. 163–175. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0736-6_3
- Cockell, C. s., Bush, T., Bryce, C., Direito, S., Fox-Powell, M., Harrison, J. p., Lammer, H., Landenmark, H., Martin-Torres, J., Nicholson, N., Noack, L., O'Malley-James, J., Payler, S. j., Rushby, A., Samuels, T., Schwendner, P., Wadsworth, J., Zorzano, M. p., 2016. Habitability: A Review. *Astrobiology* 16, 89–117. <https://doi.org/10.1089/ast.2015.1295>
- Cockell, C.S., 1998. Biological Effects of High Ultraviolet Radiation on Early Earth—a Theoretical Evaluation. *J. Theor. Biol.* 193, 717–729. <https://doi.org/10.1006/jtbi.1998.0738>
- Colín-García, M., Negrón-Mendoza, A., Ramos-Bernal, S., 2009. Organics Produced by Irradiation of Frozen and Liquid HCN Solutions: Implications for Chemical Evolution Studies. *Astrobiology* 9, 279–288. <https://doi.org/10.1089/ast.2006.0117>
- Dartnell, L.R., 2011. Ionizing Radiation and Life. *Astrobiology* 11, 551–582. <https://doi.org/10.1089/ast.2010.0528>
- Davenport, J.R.A., Kipping, D.M., Sasselov, D., Matthews, J.M., Cameron, C., 2016. Most Observations of Our Nearest Neighbor: Flares on Proxima Centauri. *Astrophys. J.* 829, L31. <https://doi.org/10.3847/2041-8205/829/2/L31>
- de la Fuente, J.L., Ruiz-Bermejo, M., Nna-Mvondo, D., Minard, R.D., 2014. Further progress into the thermal characterization of HCN polymers. *Polym. Degrad. Stab.* 110, 241–251. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.09.005>

- Dressing, C.D., Charbonneau, D., 2015. The Occurrence of Potentially Habitable Planets Orbiting M Dwarfs Estimated from the Full Kepler Dataset and an Empirical Measurement of the Detection Sensitivity. *Astrophys. J.* 807, 45. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/807/1/45>
- Escobedo, A.E.G., Bobadilla, J.L.M., Llúncor, J.A.G., Blas, C.V., Espinoza, R.F.R., 2021. Una Simulación de la cinética de fermentación etanólica tipo lote alimentado utilizando el método Runge Kutta. *Alpha Centauri* 2, 41–59. <https://doi.org/10.47422/ac.v2i3.40>
- Evans, D.J., 1991. A new 4th order runge-kutta method for initial value problems with error control. *Int. J. Comput. Math.* 39, 217–227. <https://doi.org/10.1080/00207169108803994>
- Ferris, J.P., Edelson, E.H., 2002. Chemical evolution. 31. Mechanism of the condensation of cyanide to hydrogen cyanide oligomers [WWW Document]. ACS Publ. <https://doi.org/10.1021/jo00415a001>
- Ferris, J.P., Hagan, W.J., 1984. HCN and chemical evolution: The possible role of cyano compounds in prebiotic synthesis. *Tetrahedron* 40, 1093–1120. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)99315-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)99315-9)
- Ferris, J.P., Joshi, P.C., Edelson, E.H., Lawless, J.G., 1978a. HCN: A plausible source of purines, pyrimidines and amino acids on the primitive earth. *J. Mol. Evol.* 11, 293–311. <https://doi.org/10.1007/BF01733839>
- Ferris, J.P., Joshi, P.C., Edelson, E.H., Lawless, J.G., 1978b. HCN: A plausible source of purines, pyrimidines and amino acids on the primitive earth. *J. Mol. Evol.* 11, 293–311. <https://doi.org/10.1007/BF01733839>
- Ferris, J.P., Orgel, L.E., 1966. Studies in Prebiotic Synthesis. I. Aminomalononitrile and 4-Amino-5-Cyanoimidazole1,2 [WWW Document]. <https://doi.org/10.1021/ja00968a028>
- Ferus, M., Kubelík, P., Knížek, A., Pastorek, A., Sutherland, J., Civiš, S., 2017. High Energy Radical Chemistry Formation of HCN-rich Atmospheres on early Earth. *Sci. Rep.* 7, 6275. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06489-1>
- Ferus, M., Nesvorný, D., Šponer, J., Kubelík, P., Michalčíková, R., Shestivská, V., Šponer, J.E., Civiš, S., 2015. High-energy chemistry of formamide: A unified mechanism of nucleobase formation. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 657–662. <https://doi.org/10.1073/pnas.1412072111>
- Feulner, G., 2012. The faint young Sun problem. *Rev. Geophys.* 50. <https://doi.org/10.1029/2011RG000375>
- Förster, H., 2004. UV/VIS Spectroscopy, in: Karge, H.G., Weitkamp, J. (Eds.), *Characterization I: -/, Molecular Sieves – Science and Technology*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 337–426. <https://doi.org/10.1007/b94239>
- France, K., Froning, C.S., Linsky, J.L., Roberge, A., Stocke, J.T., Tian, F., Bushinsky, R., Désert, J.-M., Mauas, P., Vieytes, M., Walkowicz, L.M., 2013. The Ultraviolet Radiation Environment Around M Dwarf Exoplanet Host Stars. *Astrophys. J.* 763, 149. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/763/2/149>
- Gilbert, W., 1986. Origin of life: The RNA world. *Nature* 319, 618–618. <https://doi.org/10.1038/319618a0>
- Glaser, R., Hodgen, B., Farrelly, D., McKee, E., 2007. Adenine Synthesis in Interstellar Space: Mechanisms of Prebiotic Pyrimidine-Ring Formation of Monocyclic HCN-Pentamers. *Astrobiology* 7, 455–470. <https://doi.org/10.1089/ast.2006.0112>

- Gómez-Tejedor, G.G., Fuss, M.C., 2012. *Radiation Damage in Biomolecular Systems*. Springer Science & Business Media.
- Gough, D.O., 1981. Solar Interior Structure and Luminosity Variations, in: Domingo, V. (Ed.), *Physics of Solar Variations*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 21–34. https://doi.org/10.1007/978-94-010-9633-1_4
- Güdel, M., 2007. The Sun in Time: Activity and Environment. *Living Rev. Sol. Phys.* 4, 3. <https://doi.org/10.12942/lrsp-2007-3>
- Guinan, E.F., Engle, S.G., 2008. The Sun in time: age, rotation, and magnetic activity of the Sun and solar-type stars and effects on hosted planets. *Proc. Int. Astron. Union* 4, 395–408. <https://doi.org/10.1017/S1743921309032050>
- Günther, M.N., Zhan, Z., Seager, S., Rimmer, P.B., Ranjan, S., Stassun, K.G., Oelkers, R.J., Daylan, T., Newton, E., Kristiansen, M.H., Olah, K., Gillen, E., Rappaport, S., Ricker, G.R., Vanderspek, R.K., Latham, D.W., Winn, J.N., Jenkins, J.M., Glidden, A., Fausnaugh, M., Levine, A.M., Dittmann, J.A., Quinn, S.N., Krishnamurthy, A., Ting, E.B., 2020. Stellar Flares from the First TESS Data Release: Exploring a New Sample of M Dwarfs. *Astron. J.* 159, 60. <https://doi.org/10.3847/1538-3881/ab5d3a>
- Guzmán-Marmolejo, A., Segura, A., Escobar-Briones, E., 2013. Abiotic Production of Methane in Terrestrial Planets. *Astrobiology* 13, 550–559. <https://doi.org/10.1089/ast.2012.0817>
- Hawley, S.L., Davenport, J.R.A., Kowalski, A.F., Wisniewski, J.P., Hebb, L., Deitrick, R., Hilton, E.J., 2014. Kepler flares. I. Active and Inactive M Dwarfs. *Astrophys. J.* 797, 121. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/797/2/121>
- Hawley, S.L., Pettersen, B.R., 1991. The Great Flare of 1985 April 12 on AD Leonis. *Astrophys. J.* 378, 725. <https://doi.org/10.1086/170474>
- Herrera, A.L., 1924. *Biología y plasmogenia*. México Herrero Hermanos Sucesores 192520 p. ilus. (Nociones de Ciencias Naturales), México.
- Irvine, W.M., 1999. The Composition of Interstellar Molecular Clouds, in: Altwegg, K., Ehrenfreund, P., Geiss, J., Huebner, W.F. (Eds.), *Composition and Origin of Cometary Materials*, Space Science Series of ISSI. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 203–218. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4211-3_19
- Jeilani, Y.A., Nguyen, H.T., Newallo, D., Dimandja, J.-M.D., Nguyen, M.T., 2013. Free radical routes for prebiotic formation of DNA nucleobases from formamide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 21084–21093. <https://doi.org/10.1039/C3CP53108B>
- Jeilani, Y.A., Williams, P.N., Walton, S., Nguyen, M.T., 2016. Unified reaction pathways for the prebiotic formation of RNA and DNA nucleobases. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 20177–20188. <https://doi.org/10.1039/C6CP02686A>
- Jung, S.H., Choe, J.C., 2013. Mechanisms of Prebiotic Adenine Synthesis from HCN by Oligomerization in the Gas Phase. *Astrobiology* 13, 465–475. <https://doi.org/10.1089/ast.2013.0973>
- Kasting, J.F., Catling, D., 2003. Evolution of a Habitable Planet. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 41, 429–463. <https://doi.org/10.1146/annurev.astro.41.071601.170049>
- Kasting, J.F., Liu, S.C., Donahue, T.M., 1979. Oxygen levels in the prebiological atmosphere. *J. Geophys. Res. Oceans* 84, 3097–3107. <https://doi.org/10.1029/JC084iC06p03097>
- Kasting, J.F., Whitmire, D.P., Reynolds, R.T., 1993. Habitable Zones around Main Sequence Stars. *Icarus* 101, 108–128. <https://doi.org/10.1006/icar.1993.1010>

- Kharecha, P., Kasting, J., Siefert, J., 2005. A coupled atmosphere–ecosystem model of the early Archean Earth. *Geobiology* 3, 53–76. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2005.00049.x>
- Kikuchi, O., Watanabe, T., Satoh, Y., Inadomi, Y., 2000. Ab initio GB study of prebiotic synthesis of purine precursors from aqueous hydrogen cyanide: dimerization reaction of HCN in aqueous solution. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 507, 53–62. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(99\)00356-5](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(99)00356-5)
- Kirk, J.T.O., 2007. *Science & Certainty*. Csiro Publishing.
- Kitadai, N., Maruyama, S., 2018. Origins of building blocks of life: A review. *Geosci. Front.* 9, 1117–1153. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2017.07.007>
- Kopparapu, R.K., Ramirez, R., Kasting, J.F., Eymet, V., Robinson, T.D., Mahadevan, S., Terrien, R.C., Domagal-Goldman, S., Meadows, V., Deshpande, R., 2013. Habitable zones around main-sequence stars: new estimates. *Astrophys. J.* 765, 131. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/765/2/131>
- Kopparapu, R.K., Wolf, E.T., Meadows, V.S., 2020. Characterizing Exoplanet Habitability, *Planetary Astrobiology*. https://doi.org/10.2458/azu_uapress_9780816540068
- Laidler, King, 1983. The Development of Transition-State Theory. 87(15) 2657–2664.
- Laughlin, G., Bodenheimer, P., Adams, F.C., 1997. The End of the Main Sequence. *Astrophys. J.* 482, 420. <https://doi.org/10.1086/304125>
- Levy, M., Miller, S.L., Brinton, K., Bada, J.L., 2000. Prebiotic Synthesis of Adenine and Amino Acids Under Europa-like Conditions. *Icarus* 145, 609–613. <https://doi.org/10.1006/icar.2000.6365>
- Lindberg, C., Horneck, G., 1991. Action spectra for survival and spore photoproduct formation of *Bacillus subtilis* irradiated with short-wavelength (200–300 nm) UV at atmospheric pressure and in vacuo. *J. Photochem. Photobiol. B* 11, 69–80. [https://doi.org/10.1016/1011-1344\(91\)80269-N](https://doi.org/10.1016/1011-1344(91)80269-N)
- Line, M.R., Liang, M.C., Yung, Y.L., 2010. High-Temperature Photochemistry in the Atmosphere of HD 189733b. *Astrophys. J.* 717, 496–502. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/717/1/496>
- Liu, X., Xu, Z., Cole, J.M., 2013. Molecular Design of UV–vis Absorption and Emission Properties in Organic Fluorophores: Toward Larger Bathochromic Shifts, Enhanced Molar Extinction Coefficients, and Greater Stokes Shifts. *J. Phys. Chem. C* 117, 16584–16595. <https://doi.org/10.1021/jp404170w>
- Lowe, D.R., Byerly, G.R., 1986. Early Archean silicate spherules of probable impact origin, South Africa and Western Australia. *Geology* 14, 83–86. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1986\)14<83:EASSOP>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1986)14<83:EASSOP>2.0.CO;2)
- Magee-Sauer, K., Mumma, M.J., DiSanti, M.A., Russo, N.D., Rettig, T.W., 1999. Infrared Spectroscopy of the ν_3 Band of Hydrogen Cyanide in Comet C/1995 O1 Hale–Bopp. *Icarus* 142, 498–508. <https://doi.org/10.1006/icar.1999.6215>
- María, A.A., José, Raúl, F.D. pablo, María, P.S.G., Rosa, Anibal, R.B., 2020. Análisis numérico de ecuaciones diferenciales ordinarias. Ediciones Paraninfo, S.A.
- Martí, S., Andrés, J., Moliner, V., Silla, E., Tuñón, I., Bertrán, J., 2008. Computational design of biological catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 37, 2634–2643. <https://doi.org/10.1039/B710705F>
- McCollom, T.M., 2013. Miller-Urey and Beyond: What Have We Learned About Prebiotic Organic Synthesis Reactions in the Past 60 Years? *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 41, 207–229. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-040610-133457>

- Meadows, V.S., Arney, G.N., Schwieterman, E.W., Lustig-Yaeger, J., Lincowski, A.P., Robinson, T., Domagal-Goldman, S.D., Deitrick, R., Barnes, R.K., Fleming, D.P., Luger, R., Driscoll, P.E., Quinn, T.R., Crisp, D., 2018. The Habitability of Proxima Centauri b: Environmental States and Observational Discriminants. *Astrobiology* 18, 133–189. <https://doi.org/10.1089/ast.2016.1589>
- Méndez, A., Rivera-Valentín, E.G., Schulze-Makuch, D., Filiberto, J., Ramírez, R.M., Wood, T.E., Dávila, A., McKay, C., Ceballos, K.N.O., Jusino-Maldonado, M., Torres-Santiago, N.J., Nery, G., Heller, R., Byrne, P.K., Malaska, M.J., Nathan, E., Simões, M.F., Antunes, A., Martínez-Frías, J., Carone, L., Izenberg, N.R., Atri, D., Chitty, H.I.C., Nowajewski-Barra, P., Rivera-Hernández, F., Brown, C.Y., Lynch, K.L., Catling, D., Zuluaga, J.I., Salazar, J.F., Chen, H., González, G., Jagadeesh, M.K., Haqq-Misra, J., 2021. Habitability Models for Astrobiology. *Astrobiology* 21, 1017–1027. <https://doi.org/10.1089/ast.2020.2342>
- Miller, S.L., Urey, H.C., 1959. Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth. *Science* 130, 245–251.
- Miyakawa, S., Cleaves, H.J., Miller, S.L., 2002. The Cold Origin of Life: B. Implications Based on Pyrimidines and Purines Produced From Frozen Ammonium Cyanide Solutions. *Orig. Life Evol. Biosph.* 32, 209–218. <https://doi.org/10.1023/A:1019514022822>
- Mizutani, H., Mikuni, H., Takahashi, M., Noda, H., 1975. Study on the photochemical reaction of HCN and its polymer products relating to primary chemical evolution. *Orig. Life* 6, 513–525. <https://doi.org/10.1007/BF00928899>
- Mulders, G.D., Pascucci, I., Apai, D., 2015. An Increase In The Mass Of Planetary System Around Lower-Mass Stars. *Astrophys. J.* 814, 130. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/814/2/130>
- Nandi, S., Bhattacharyya, D., Anoop, A., 2018. Prebiotic Chemistry of HCN Tetramerization by Automated Reaction Search. *Chem. – Eur. J.* 24, 4885–4894. <https://doi.org/10.1002/chem.201705492>
- Neese, F., 2018. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 8, e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
- Neese, F., 2012. The ORCA program system. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2, 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
- Negrón Mendoza, A., Mosqueira, F.G., Ramos Bernal, S., 2018. Evolución química y el origen de la vida. *Educ. Quím.* 15, 328–334. <http://dx.doi.org/10.22201/fq.18708404e.2004.4e.66151>
- Neves Ribeiro do Amaral, L., Barnes, R., Segura, A., Luger, R., 2022. The Contribution of M-Dwarf Flares to the Thermal Escape of Potentially Habitable Planet Atmospheres, arXiv e-prints.
- Oosterloo, M., Höning, D., Kamp, I.E.E., Tak, F.F.S. van der, 2021. The role of planetary interior in the long-term evolution of atmospheric CO₂ on Earth-like exoplanets. *Astron. Astrophys.* 649, A15. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202039664>
- Orgel, L.E., 2004. Prebiotic Adenine Revisited: Eutectics and Photochemistry. *Orig. Life Evol. Biosph.* 34, 361–369. <https://doi.org/10.1023/B:ORIG.0000029882.52156.c2>
- Oró, J., Kimball, A.P., 1962. Synthesis of purines under possible primitive earth conditions: II. Purine intermediates from hydrogen cyanide. *Arch. Biochem. Biophys.* 96, 293–313. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(62\)90412-5](https://doi.org/10.1016/0003-9861(62)90412-5)

- Oró, J., Kimball, A.P., 1961. Synthesis of purines under possible primitive earth conditions. I. Adenine from hydrogen cyanide. *Arch. Biochem. Biophys.* 94, 217–227. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(61\)90033-9](https://doi.org/10.1016/0003-9861(61)90033-9)
- Ortenzi, G., Noack, L., Sohl, F., Guimond, C.M., Grenfell, J.L., Dorn, C., Schmidt, J.M., Vulpius, S., Katyal, N., Kitzmann, D., Rauer, H., 2020. Mantle redox state drives outgassing chemistry and atmospheric composition of rocky planets. *Sci. Rep.* 10, 10907. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67751-7>
- Parkos, D., Pikus, A., Alexeenko, A., Melosh, H.J., 2018. HCN Production via Impact Ejecta Reentry During the Late Heavy Bombardment. *J. Geophys. Res. Planets* 123, 892–909. <https://doi.org/10.1002/2017JE005393>
- Pavlov, A.A., Brown, L.L., Kasting, J.F., 2001. UV shielding of NH₃ and O₂ by organic hazes in the Archean atmosphere. *J. Geophys. Res. Planets* 106, 23267–23287. <https://doi.org/10.1029/2000JE001448>
- Pearce, B.K.D., Molaverdikhani, K., Pudritz, R.E., Henning, T., Cerrillo, K.E., 2022. Toward RNA Life on Early Earth: From Atmospheric HCN to Biomolecule Production in Warm Little Ponds. *Astrophys. J.* 932, 9. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac47a1>
- Pearce, B.K.D., Pudritz, R.E., Semenov, D.A., Henning, T.K., 2017. Origin of the RNA world: The fate of nucleobases in warm little ponds. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 114, 11327–11332. <https://doi.org/10.1073/pnas.1710339114>
- Perkampus, H.-H., 2013. *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer Science & Business Media.
- Piccolo, M., Aceto, M., Vitorino, T., 2019. UV-Vis spectroscopy. *Phys. Sci. Rev.* 4. <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008>
- Ramsay, G., Kolotkov, D., Doyle, J.G., Doyle, L., 2021. Transiting Exoplanet Survey Satellite (TESS) Observations of Flares and Quasi-Periodic Pulsations from Low-Mass Stars and Potential Impact on Exoplanets. *Sol. Phys.* 296, 162. <https://doi.org/10.1007/s11207-021-01899-x>
- Ranjan, S., Sasselov, D.D., 2016. Influence of the UV Environment on the Synthesis of Prebiotic Molecules. *Astrobiology* 16, 68–88. <https://doi.org/10.1089/ast.2015.1359>
- Ranjan, S., Wordsworth, R., Sasselov, D.D., 2017. The Surface UV Environment on Planets Orbiting M Dwarfs: Implications for Prebiotic Chemistry and the Need for Experimental Follow-up. *Astrophys. J.* 843, 110. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/aa773e>
- Reid, I.N., Gizis, J.E., Cohen, J.G., Pahre, M.A., Hogg, D.W., Cowie, L., Hu, E., Songaila, A., 1997. Faint M-Dwarfs and the Structure of the Galactic Disk. *Publ. Astron. Soc. Pac.* 109, 559. <https://doi.org/10.1086/133914>
- Ribas, I., Guinan, E.F., Güdel, M., Audard, M., 2005. Evolution of the Solar Activity over Time and Effects on Planetary Atmospheres. I. High-Energy Irradiances (1-1700 Å). *Astrophys. J.* 622, 680. <https://doi.org/10.1086/427977>
- Rimmer, P.B., Rugheimer, S., 2019. Hydrogen cyanide in nitrogen-rich atmospheres of rocky exoplanets. *Icarus* 329, 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2019.02.020>
- Rimmer, P.B., Xu, J., Thompson, S.J., Gillen, E., Sutherland, J.D., Queloz, D., 2018. The origin of RNA precursors on exoplanets. *Sci. Adv.* 4, eaar3302. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aar3302>
- Robinson, P.J., 1978. Dimensions and standard states in the activated complex theory of reaction rates. *J. Chem. Educ.* 55, 509. <https://doi.org/10.1021/ed055p509>

- Rodgers, S.D., Charnley, S.B., 1998. HNC and HCN in Comets. *Astrophys. J.* 501, L227–L230. <https://doi.org/10.1086/311459>
- Roy, D., Najafian, K., Schleyer, P. von R., 2007. Chemical evolution: The mechanism of the formation of adenine under prebiotic conditions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 104, 17272–17277. <https://doi.org/10.1073/pnas.0708434104>
- Rugheimer, S., Segura, A., Kaltenegger, L., Sasselov, D., 2015. UV Surface Environment of Earth-Like Planets Orbiting FGKM Stars Through Geological Evolution. *Astrophys. J.* 806, 137. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/806/1/137>
- Ruiz-Bermejo, M., Fuente, J., Gonzalez, J., García-Fernández, L., Aguilar, M.R., 2019. A Comparative Study on HCN Polymers Synthesized by Polymerization of NH₄CN or Diaminomaleonitrile in Aqueous Media: New Perspectives for Prebiotic Chemistry and Materials Science. *Chemistry* 25. <https://doi.org/10.1002/chem.201901911>
- Ruiz-Mirazo, K., Briones, C., de la Escosura, A., 2014. Prebiotic Systems Chemistry: New Perspectives for the Origins of Life. *Chem. Rev.* 114, 285–366. <https://doi.org/10.1021/cr2004844>
- Rushby, A.J., Johnson, M., Mills, B.J.W., Watson, A.J., Claire, M.W., 2018. Long-Term Planetary Habitability and the Carbonate-Silicate Cycle. *Astrobiology* 18, 469–480. <https://doi.org/10.1089/ast.2017.1693>
- Rustamkulov, Z., Sing, D.K., Mukherjee, S., May, E.M., Kirk, J., Waalkes, W.C., Welbanks, L., Zhang, X., 2023. Early Release Science of the exoplanet WASP-39b with JWST NIRSpec PRISM. *Nature* 614, 659–663. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05677-y>
- Sanchez, R., Ferris, J., Orgel, L.E., 1966. Conditions for Purine Synthesis: Did Prebiotic Synthesis Occur at Low Temperatures? *Science* 153, 72–73. <https://doi.org/10.1126/science.153.3731.72>
- Sanchez, R.A., Ferbis, J.P., Orgel, L.E., 1967. Studies in Prebiotic Synthesis: II. Synthesis of purine precursors and amino acids from aqueous hydrogen cyanide. *J. Mol. Biol.* 30, 223–253. [https://doi.org/10.1016/S0022-2836\(67\)80037-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2836(67)80037-8)
- Sanchez, R.A., Ferris, J.P., Orgel, L.E., 1968a. Studies in prebiotic synthesis: IV. Conversion of 4-aminoimidazole-5-carbonitrile derivatives to purines. *J. Mol. Biol.* 38, 121–128. [https://doi.org/10.1016/0022-2836\(68\)90132-0](https://doi.org/10.1016/0022-2836(68)90132-0)
- Sanchez, R.A., Ferris, J.P., Orgel, L.E., 1968b. Studies in prebiotic synthesis: IV. Conversion of 4-aminoimidazole-5-carbonitrile derivatives to purines. *J. Mol. Biol.* 38, 121–128. [https://doi.org/10.1016/0022-2836\(68\)90132-0](https://doi.org/10.1016/0022-2836(68)90132-0)
- Sanchez, R.A., Ferris, J.P., Orgel, L.E., 1966. Cyanoacetylene in Prebiotic Synthesis. *Science* 154, 784–785. <https://doi.org/10.1126/science.154.3750.784>
- Scalo, J., Kaltenegger, L., Segura, A., Fridlund, M., Ribas, I., Kulikov, Yu.N., Grenfell, J.L., Rauer, H., Odert, P., Leitzinger, M., Selsis, F., Khodachenko, M.L., Eiroa, C., Kasting, J., Lammer, H., 2007. M Stars as Targets for Terrestrial Exoplanet Searches And Biosignature Detection. *Astrobiology* 7, 85–166. <https://doi.org/10.1089/ast.2006.0125>
- Schaefer, B.E., King, J.R., Deliyannis, C.P., 2000. Superflares on Ordinary Solar-Type Stars. *Astrophys. J.* 529, 1026–1030. <https://doi.org/10.1086/308325>
- Schulze-Makuch, D., Heller, R., Guinan, E., 2020. In Search for a Planet Better than Earth: Top Contenders for a Superhabitable World. *Astrobiology* 20, 1394–1404. <https://doi.org/10.1089/ast.2019.2161>

- Segura, A., 2018. Star-Planet Interactions and Habitability: Radiative Effects, in: Deeg, H.J., Belmonte, J.A. (Eds.), *Handbook of Exoplanets*. Springer International Publishing, Cham, pp. 1–23. https://doi.org/10.1007/978-3-319-30648-3_73-1
- Segura, A., 2010. La Tierra vista como exoplaneta. *Rev. Mex. Cienc. Geológicas* 27, 374–385.
- Segura, A., Krelow, K., Kasting, J.F., Sommerlatt, D., Meadows, V., Crisp, D., Cohen, M., Mlawer, E., 2003. Ozone Concentrations and Ultraviolet Fluxes on Earth-Like Planets Around Other Stars. *Astrobiology* 3, 689–708. <https://doi.org/10.1089/153110703322736024>
- Shields, A.L., Ballard, S., Johnson, J.A., 2016a. The habitability of planets orbiting M-dwarf stars. *Phys. Rep.*, The habitability of planets orbiting M-dwarf stars 663, 1–38. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2016.10.003>
- Shields, A.L., Ballard, S., Johnson, J.A., 2016b. The habitability of planets orbiting M-dwarf stars. *Phys. Rep.*, The habitability of planets orbiting M-dwarf stars 663, 1–38. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2016.10.003>
- Stribling, R., Miller, S.L., 1987. Energy yields for hydrogen cyanide and formaldehyde syntheses: The hcn and amino acid concentrations in the primitive ocean. *Orig. Life Evol. Biosph.* 17, 261–273. <https://doi.org/10.1007/BF02386466>
- Szabla, R., Góra, R.W., Šponer, J., Šponer, J.E., 2014a. Molecular Mechanism of Diaminomaleonitrile to Diaminofumaronitrile Photoisomerization: An Intermediate Step in the Prebiotic Formation of Purine Nucleobases. *Chem. - Eur. J.* 20, 2515–2521. <https://doi.org/10.1002/chem.201304224>
- Szabla, R., Šponer, J.E., Šponer, J., Sobolewski, A.L., Góra, R.W., 2014b. Solvent effects on the photochemistry of 4-aminoimidazole-5-carbonitrile, a prebiotically plausible precursor of purines. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 17617–17626. <https://doi.org/10.1039/C4CP02074J>
- Szabla, R., Šponer, J.E., Šponer, J., Sobolewski, A.L., Góra, R.W., 2014c. Solvent effects on the photochemistry of 4-aminoimidazole-5-carbonitrile, a prebiotically plausible precursor of purines. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 17617–17626. <https://doi.org/10.1039/C4CP02074J>
- Tanguy, L., Bézard, B., Marten, A., Gautier, D., Gérard, E., Paubert, G., Lecacheux, A., 1990. Stratospheric profile of HCN on Titan from millimeter observations. *Icarus* 85, 43–57. [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(90\)90102-F](https://doi.org/10.1016/0019-1035(90)90102-F)
- Tarter, J.C., 2006. The evolution of life in the Universe: are we alone? *Proc. Int. Astron. Union* 2, 14–29. <https://doi.org/10.1017/S1743921307009829>
- Tian, F., Kasting, J.F., Zahnle, K., 2011. Revisiting HCN formation in Earth's early atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* 308, 417–423. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.06.011>
- Tilley, M.A., Segura, A., Meadows, V., Hawley, S., Davenport, J., 2019. Modeling Repeated M Dwarf Flaring at an Earth-like Planet in the Habitable Zone: Atmospheric Effects for an Unmagnetized Planet. *Astrobiology* 19, 64–86. <https://doi.org/10.1089/ast.2017.1794>
- Tkachenko, N.V., 2006. *Optical Spectroscopy: Methods and Instrumentations*. Elsevier, Oxford, UK.
- Todd, Z.R., Öberg, K.I., 2020. Cometary Delivery of Hydrogen Cyanide to the Early Earth. *Astrobiology* 20, 1109–1120. <https://doi.org/10.1089/ast.2019.2187>

- Tuomi, M., Jones, H.R.A., Butler, R.P., Arriagada, P., Vogt, S.S., Burt, J., Laughlin, G., Holden, B., Shectman, S.A., Crane, J.D., Thompson, I., Keiser, S., Jenkins, J.S., Berdiñas, Z., Diaz, M., Kiraga, M., Barnes, J.R., 2019. Frequency of planets orbiting M dwarfs in the Solar neighbourhood.
- Voet, A.B., Schwartz, A.W., 1983. Prebiotic adenine synthesis from HCN—Evidence for a newly discovered major pathway. *Bioorganic Chem.* 12, 8–17. [https://doi.org/10.1016/0045-2068\(83\)90003-2](https://doi.org/10.1016/0045-2068(83)90003-2)
- Wogan, N., Krissansen-Totton, J., Catling, D.C., 2020. Abundant Atmospheric Methane from Volcanism on Terrestrial Planets Is Unlikely and Strengthens the Case for Methane as a Biosignature. *Planet. Sci. J.* 1, 58. <https://doi.org/10.3847/PSJ/abb99e>
- Yadav, M., Kumar, R., Krishnamurthy, R., 2020. Chemistry of Abiotic Nucleotide Synthesis. *Chem. Rev.* 120, 4766–4805. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00546>
- Yamada, T., Fukutome, H., 1968. Vacuum ultraviolet absorption spectra of sublimed films of nucleic acid bases. *Biopolymers* 6, 43–54. <https://doi.org/10.1002/bip.1968.360060104>
- Yang, H., Liu, J., 2019. The Flare Catalog and the Flare Activity in the Kepler Mission. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 241, 29. <https://doi.org/10.3847/1538-4365/ab0d28>
- Young, G.M., 2009. Proterozoic Climates, in: Gornitz, V. (Ed.), *Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 836–839. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4411-3_197
- Zahnle, K., Claire, M., Catling, D., 2006. The loss of mass-independent fractionation in sulfur due to a Palaeoproterozoic collapse of atmospheric methane. *Geobiology* 4, 271–283. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2006.00085.x>
- Zahnle, K.J., 1986. Photochemistry of methane and the formation of hydrocyanic acid (HCN) in the Earth's early atmosphere. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 91, 2819–2834. <https://doi.org/10.1029/JD091iD02p02819>

X. Apéndice

10.1 Código que calcula el rendimiento de adenina

Para escribir el código en Python se tomaron las siguientes consideraciones:

La ecuación Ec.3 dentro del script corresponde a: reacción1

La ecuación Ec.4 dentro del script corresponde a: reacción2

La ecuación Ec.5 dentro del script corresponde a: reacción3

La ecuación Ec.6 dentro del script corresponde a: reacción4

La concentración de la molécula DAMN dentro del script corresponde a: A

La concentración de la molécula DAFN dentro del script corresponde a: B

La concentración de la molécula AICN dentro del script corresponde a: C

La concentración de la molécula adenina dentro del script corresponde a: D

t es el tiempo

La tasa de fotólisis J_{DAMN} dentro del script corresponde a: J1

La tasa de fotólisis J_{DAFN} dentro del script corresponde a: J1

La tasa de reacción $k_{AICN+HCN}$ ó $k_{AICN+HCN+H2O}$ dentro del script corresponde a: J3

El número de pasos: N

El tamaño de paso: h

Las condiciones iniciales para t=0 son las siguientes:

$$A[0]=2.23 \times 10^{17}$$

$$t[0]=0.$$

$$B[0]=0.$$

$$C[0]=0.$$

$$D[0]=0.$$

Donde el valor 2.23×10^{17} es la concentración inicial de la molécula diaminomaleonitrilo (DAMN) para todos los escenarios que se consideraron en este trabajo y cuyo cálculo se presenta en la sección 5.5.

A continuación se muestra el código que se escribió para el presente estudio:

```
import numpy as np
import math as m
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib as mpl
from matplotlib.patches import Patch
from matplotlib.lines import Line2D
def reaccion1 (t,A):
    J1=0.00035
    dA = -J1*A
    return dA
#-----
def reaccion2 (t,B,A):
    J1=0.00035
    J2=0.00031
    dB=J1*A-J2*B
    return dB
#-----
def reaccion3 (t,C,B):
    J2= (insertar valor)
    J3= (insertar valor)
    dC=J2*B-J3*C
    return dC
-----
def reaccion4 (t,D,C):
    J3= (insertar valor)
    dD=J3*C
    return dD
#-----
tin=0
tfin=300000
```

N=600000

t=np.empty([N])

A=np.empty([N])

B=np.empty([N])

C=np.empty([N])

D=np.empty([N])

h=(tfin-tin)/N

A[0]=2.23e17

t[0]=0.

B[0]=0.

C[0]=0.

D[0]=0.

for i in range(N-1):

 t[i+1]=t[i]+h

for i in range(N-1):

$K_1 = \text{reacción1}(t[i], A[i])$

$K_2 = \text{reacción1}(t[i] + 0.5 * h, A[i] + 0.5 * K_1 * h)$

$K_3 = \text{reacción1}(t[i] + 0.5 * h, A[i] + 0.5 * K_2 * h)$

$K_4 = \text{reacción1}(t[i] + h, A[i] + K_3)$

$$A[i + 1] = A[i] + \frac{1}{6} * h * (K_1 + K_2 + K_3 + K_4)$$

$K_{21} = \text{reaccion2}(t[i], B[i], A[i])$

$K_{22} = \text{reaccion2}(t[i] + 0.5 * h, B[i] + 0.5 * K_{21} * h, A[i])$

$K_{23} = \text{reaccion2}(t[i] + 0.5 * h, B[i] + 0.5 * K_{22} * h, A[i])$

$K_{24} = \text{reaccion2}(t[i] + h, B[i] + K_{23}, A[i])$

$$B[i+1]= B[i] + \frac{1}{6} * h * (K_{21} + 2 * K_{22} + 2 * K_{23} + K_{24})$$

$K_{31} = \text{reaccion3}(t[i], C[i], B[i])$

$K_{32} = \text{reaccion3}(t[i] + 0.5 * h, C[i] + 0.5 * K_{31}, hB[i])$

$K_{33} = \text{reaccion3}(t[i] + 0.5 * h, C[i] + 0.5 * K_{31} * h, B[i])$

$$K_{34} = \text{reaccion3}(t[i] + h, C[i] + K_{33}, B[i])$$

$$C[i + 1] = C[i] + \frac{1}{6} * (K_{31} + 2 * K_{32} + K_{33} + K_{34})$$

$$K_{41} = \text{reaccion4}(t[i], D[i], C[i])$$

$$K_{42} = \text{reaccion4}(t[i] + 0.5 * h, D[i] + 0.5 * K_{41} * h, C[i])$$

$$K_{43} = \text{reaccion4}(t[i] + 0.5 * h, D[i] + 0.5 * K_{42} * h, C[i])$$

$$K_{44} = \text{reaccion4}(t[i] + h, D[i] + K_{43}, C[i])$$

$$D[i + 1] = D[i] + \frac{1}{6} * h * (K_{41} + 2 * K_{42} + 2 * K_{43} + K_{44})$$