



Trabajo Fin de Grado

Estudio teórico de reacciones de
tautomerización de la urea y
derivados: El papel del efecto túnel

Irea Mosquera Lois

2019-2020

GRADO DE QUÍMICA

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Trabajo Fin de Grado

Área de conocimiento: Química física

Título: Estudio teórico de reacciones de tautomerización de la urea y derivados: El papel del efecto túnel

Tutores: Antonio Fernández Ramos y David Ferro Costas

Centro: Centro de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares (CIQUS)

Autorización de los tutores

Antonio Fernández Ramos y David Ferro Costas certifican que el presente trabajo titulado “*Estudio teórico de reacciones de tautomerización de la urea y derivados: El papel del efecto túnel*” ha sido realizado por Irea Mosquera Lois bajo su dirección, y constituye su Trabajo de Fin de Grado.

Antonio Fernández Ramos

David Ferro Costas

Agradecimientos

Aún a riesgo de olvidar mencionar a alguien, me gustaría expresar mi agradecimiento a las personas que me ayudaron en mi trayectoria académica:

En primer lugar, a Antonio y a David, por su gran paciencia e implicación a lo largo del trabajo, para los que no existieron límites horarios ni festivos.

En segundo lugar, a todos aquellos docentes, que a lo largo de mi trayectoria educativa, tanto primaria como secundaria y universitaria, me transmitieron la importancia del pensamiento crítico, la pasión por la ciencia y la química.

A mis padres, por involucrarse de lleno en mi formación, y a mi hermano, que de agradecerle todo lo que hace por mí precisaría, como mínimo, otro trabajo de fin de grado.

Finalmente a Henrique, Melina, Alba, Marta, Sara, Francisco, Teresa, Georgia y Jack.

Índice general

Índice	V
Resumen	VI
1. Introducción	1
1.1. El efecto túnel	1
1.1.1. Un factor importante: la temperatura	2
1.1.2. Determinación experimental	2
1.2. Relevancia del efecto túnel en química	3
1.2.1. Bioquímica	3
1.2.2. Astroquímica	4
1.2.3. Química orgánica	4
1.2.4. Catálisis	6
2. Objetivos y plan de trabajo	8
2.1. Sistemas objeto de estudio	8
2.2. Objetivos	9
2.3. Plan de trabajo	9
3. Metodología	11
3.1. Teoría del estado de transición	11
3.2. Teoría canónica variacional del estado de transición	13
3.2.1. La superficie de energía potencial	13
3.2.2. El camino de mínima energía	14
3.2.3. El coeficiente variacional	15
3.2.4. El coeficiente de túnel	16
4. Resultados y discusión	22
4.1. Detalles computacionales	22
4.2. Análisis de los resultados	24
4.2.1. Cálculos de estructura electrónica	24
4.2.2. Constantes de velocidad	27
4.2.3. Dependencia con la temperatura	30
4.2.4. Evolución temporal	32
4.2.5. Efecto isotópico cinético	33
4.2.6. Trabajo futuro	37
Conclusiones	38
Bibliografía	41
Anexo A	44
A.1. Cálculos de estructura electrónica	44
A.2. Constantes de velocidad	46
A.3. Efecto isotópico cinético	47
A.4. Figuras	49

A.4.1. Superficie de energía potencial	49
A.4.2. Reacciones estudiadas y constantes de velocidad	50
A.4.3. Potencial vibracional adiabático	51
A.4.4. Simulación KMC	52
Anexo B	53
B.1. Principio de incertidumbre	53
B.2. Aproximación Wentzel-Kramers-Brillouin	54
B.2.1. Probabilidad de túnel	56
B.3. Aproximación de pequeña curvatura, SCT	57
B.4. Deducción de la Ecuación B.44	60
B.5. Deducción de la Ecuación B.45	61

Resumen

Este trabajo estudia las reacciones de tautomerización de la urea, tiourea y selenourea en un intervalo de temperaturas que va desde 10 a 300 K. A temperaturas bajas dichas reacciones tienen lugar aunque las barreras energéticas (> 20 kcal/mol) sean muy superiores a la energía térmica disponible. Esta reactividad se debe a un fenómeno cuántico conocido como efecto túnel, el cual permite que las moléculas reaccionen aún careciendo de la energía necesaria y adquiere especial relevancia durante la transferencia de partículas ligeras, como por ejemplo la de átomos de hidrógeno, a bajas temperaturas. El efecto anterior tiene especial impacto en astroquímica y a temperatura ambiente en la catálisis enzimática. Este trabajo describe la teoría empleada para cuantificar la contribución del efecto túnel a las reacciones químicas, así como el método utilizado para modelizar las reacciones de transferencia de hidrógeno en los tres sistemas objeto de estudio (urea, tiourea y selenourea). Finalmente, también se presentan los resultados obtenidos y su comparación con los datos experimentales.

Abstract

This project studies the tautomerization reactions of urea, thiourea and selenourea in a temperature interval ranging from 10 to 300 K. At low temperatures these reactions take place although they have energy barriers (> 20 kcal/mol) much higher than the available thermal energy. This reactivity is due to a quantum phenomenon known as tunneling effect, which allows molecules to react even when they lack the required energy and is paramount for the transfer of light particles, like hydrogen atoms, at low temperatures. The aforementioned effect has special impact on astrochemistry and at room temperature on enzyme catalysis. This review describes the theory used to quantify the contribution of tunneling effect to chemical reactions, as well as the methodology applied to study hydrogen transfer reactions in urea, thiourea and selenourea. Finally, it includes the results obtained and the comparison with the experimental data.

Resumo

Este traballo estuda as reaccións de tautomerización da urea, tiourea e selenourea nun intervalo de temperaturas que vai dende 10 a 300 K. A temperaturas baixas ditas reaccións teñen lugar aínda que as barreiras enerxéticas (> 20 kcal/mol) sexan moi superiores á enerxía térmica dispoñible. Esta reactividade débese a un fenómeno cuántico denominado efecto túnel, o cal permite que as moléculas reaccionen aínda carecendo da enerxía necesaria e adquiere especial relevancia durante a transferencia de partículas lixeiras, como por exemplo a de átomos de hidróxeno, a baixas temperaturas. O efecto anterior ten especial impacto en astroquímica e a temperatura ambiente na catálise enzimática. Este traballo describe a teoría empregada para cuantificar a contribución do efecto túnel ás reaccións químicas, así como o método utilizado para modelar as reaccións de transferencia de hidróxeno nos tres sistemas obxecto de estudo (urea, tiourea e selenourea). Finalmente, tamén se presentan os resultados obtidos e a súa comparación cos datos experimentais.

1. Introducción

La química se define como “[la] ciencia que estudia la estructura, propiedades y transformaciones de los cuerpos a partir de su composición”[1], donde se destaca el papel esencial de las transformaciones en este campo. Este trabajo se centra en aquellas transformaciones que, sorprendentemente, ocurren sin la energía suficiente y que se explican mediante un fenómeno cuántico denominado efecto túnel.

El efecto túnel de átomos es un factor esencial para la vida: el origen de la gran parte de elementos en los que se basa la bioquímica (C, N, O, P, S, Na, K, Mg y Fe) está estrechamente vinculado a este fenómeno. Además de su gran relevancia en astroquímica y en las reacciones a temperaturas bajas, este proceso también se manifiesta a temperatura ambiente en la catálisis enzimática. La importancia de este fenómeno en las reacciones químicas justifica la necesidad de desarrollar métodos para cuantificar la contribución del efecto túnel a la velocidad de una reacción. Concretamente, se estudiará el papel esencial del efecto túnel en las tautomerizaciones de la urea y sus derivados, que ocurren a 10 K a pesar de presentar barreras energéticas superiores a 20 kcal/mol.

El campo de la Química Física en el que se engloba dicho estudio es el de la dinámica de reacciones, cuyo objetivo es explicar las transformaciones químicas a nivel molecular. Resulta ilustrativo considerar que estas reacciones implican distancias de escasos Angström ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$) y períodos temporales de entre 10 y 100 femtosegundos ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$), lo que equivale a velocidades atómicas en torno a 1 km/s. En consecuencia, es un desafío entender de modo detallado la dinámica de estos procesos elementales, así como aplicar este conocimiento para lograr un mayor control sobre las reacciones y conectar estos procesos microscópicos con parámetros macroscópicos. También recurriremos a la química computacional, que nos permite determinar la estructura electrónica de las moléculas. Todo lo anterior posibilita un conocimiento detallado de las reacciones elementales a nivel molecular.

1.1. El efecto túnel

El efecto túnel es un fenómeno cuántico mediante el cual una partícula atraviesa una barrera de potencial mayor que su propia energía. De hecho, la mecánica clásica prohíbe este fenómeno, puesto que afirma que si la energía de la partícula es inferior a la asociada a la barrera, esta nunca podrá aparecer al otro lado. Según la teoría cuántica, las partículas y las ondas no son entidades claramente distintas y separadas, sino que las ondas pueden mostrar comportamiento corpuscular, y la materia comportamiento ondulatorio. Para decidir cuando un sistema se debe describir clásica o cuánticamente se puede comparar la longitud de onda de la partícula ($\lambda = h/mv$) en relación a las dimensiones del sistema. Por ejemplo, las longitudes de onda para el hidrógeno, deuterio y tritio con una energía de 10 kJ mol^{-1} son: $\lambda_{\text{H}} = 0,9\text{ \AA}$, $\lambda_{\text{D}} = 0,6\text{ \AA}$ y $\lambda_{\text{T}} = 0,5\text{ \AA}$. En la mayoría de los casos, esta longitud es comparable a la distancia asociada a las reacciones de transferencia de

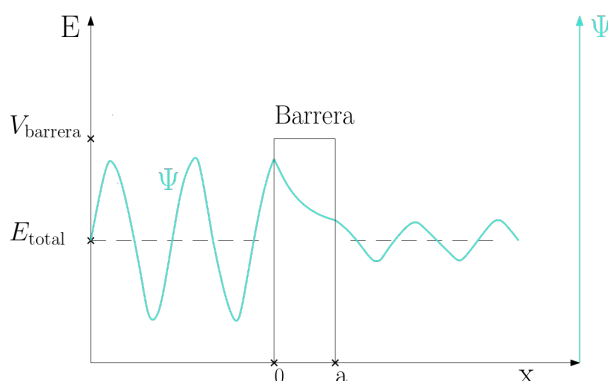


Figura 1.1: Diagrama ejemplificando la variación de la función de onda al atravesar una barrera rectangular. Se representa la energía y la función de onda (azul) frente a la coordenada x .

hidrógeno.

Con el fin de entender mejor este efecto comenzaremos con un caso muy simple para introducir algunas ideas. Supongamos una barrera monodimensional y rectangular de altura V y anchura a , como muestra la Figura 1.1, y una partícula con energía E , ($E < V$), y masa m . Al final de la barrera ($x = a$) la función de onda que describe el sistema, Ψ , es proporcional a $e^{-a\sqrt{m(V-E)}}$. En esta expresión, se observa la fuerte dependencia de la densidad de probabilidad, $|\Psi|^2$, con la anchura de la barrera, además de una menor dependencia con la masa de la partícula y la altura de la barrera. Este modelo simplista ilustra la importancia de tres factores en el efecto túnel (y en consecuencia en la velocidad de la reacción): forma y altura relativa de la barrera y masa de la partícula.

1.1.1. Un factor importante: la temperatura

Además de los factores anteriores, la temperatura es esencial para determinar la importancia del efecto túnel, dado que controla la distribución de partículas según su energía, que normalmente siguen una distribución de Boltzmann. A temperaturas altas hay energía térmica en exceso, por lo que la contribución del túnel es despreciable respecto a la contribución térmica y el logaritmo de la constante de velocidad, $\ln(k)$, presenta una dependencia lineal con el inverso de la temperatura, $1/T$, como se observa en la región clásica de la Figura 1.2 (a). En contraste, a muy bajas temperaturas, la contribución de la activación térmica desaparece y solo el efecto túnel contribuye a la velocidad de la reacción. En esta región, el túnel ocurre desde el estado vibracional fundamental y la gráfica presenta una región plana e invariante con la temperatura (región de túnel intenso). A temperaturas intermedias se observa la transición entre ambas zonas y el túnel ocurre desde estados vibracionales excitados (región de túnel activado).

1.1.2. Determinación experimental

Experimentalmente, el efecto túnel se manifiesta mediante constantes de velocidad independientes de la temperatura en regímenes de bajas temperaturas o mediante efectos isotópicos cinéticos elevados.

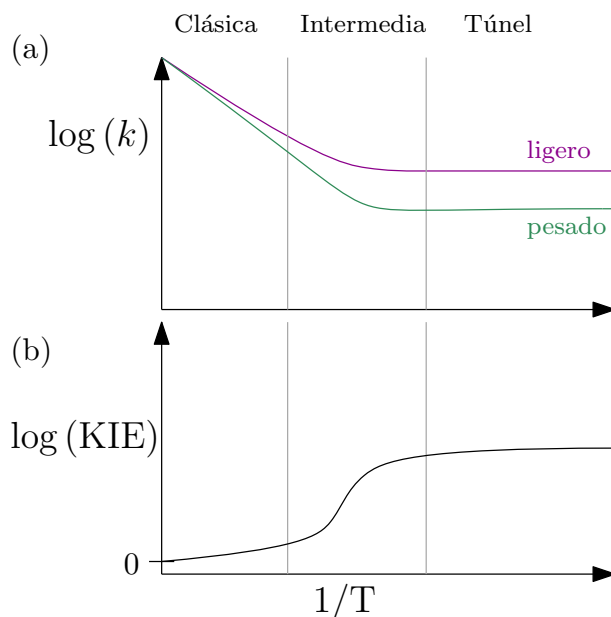


Figura 1.2: Dependencia del logaritmo de la constante de velocidad (a) y del logaritmo del efecto isotópico cinético (b) con el inverso de la temperatura. En (a), la línea magenta se corresponde con el isótopo ligero y la verde con el isótopo pesado.

El efecto isotópico cinético (KIE, kinetic isotopic effect) se define como el cociente entre las constantes de velocidad correspondientes al isótopo ligero (por ejemplo hidrógeno, k_H) y pesado (por ejemplo deuterio, k_D): $\text{KIE} = k_H/k_D$. El KIE puede ser primario o secundario dependiendo de si el átomo isotópicamente sustituido está implicado de forma directa o indirecta en la reacción. A temperaturas bajas, el KIE primario se debe a dos factores: el efecto túnel y la diferencia de energías vibracionales del punto cero, que generalmente incrementa la barrera para el isótopo pesado. En el caso del sistema hidrógeno/deuterio, KIEs superiores a 6-7 a 300 K son indicativos de túnel [2].

1.2. Relevancia del efecto túnel en química

Con el objetivo de destacar la relevancia del efecto túnel en las reacciones químicas, a continuación se presentan ejemplos donde este efecto contribuye significativamente a la velocidad de las reacciones, en campos tan diversos como la astroquímica, la bioquímica o la catálisis.

1.2.1. Bioquímica

La mayoría de las reacciones enzimáticas implican, en algún momento, la transferencia de hidrógeno, hidruro o protón, constituyendo, en muchas ocasiones, esta reacción el paso limitante. A temperatura ambiente, la mayoría de estas reacciones están influenciadas por el efecto túnel. Para más de una docena de enzimas, se han observado efectos isotópicos cinéticos hidrógeno/deuterio con valores muy elevados. Entre las enzimas con este tipo de comportamiento destacan las lipoxigenasas, deshidrogenasas y taurina/ α -cetoglutarato dioxigenasa (TauD)[3–5].

Otro ámbito donde el efecto túnel es relevante es el de las reacciones de transferencia electrónica en proteínas [6]. El flujo de electrones entre cofactores redox distantes es un fenómeno común en la fotosíntesis y la respiración aeróbica, ocurriendo frecuentemente entre moléculas separadas más de 15 Å [7]. Un ejemplo se presenta en el citocromo C, donde a bajas temperaturas se ha observado experimentalmente la independencia de la constante de velocidad respecto a la temperatura y un decaimiento exponencial de la velocidad de transferencia a medida que la distancia entre los centros aumenta [8].

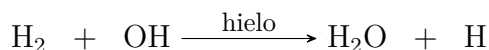
1.2.2. Astroquímica

Este campo describe la formación, distribución y destrucción de las sustancias químicas en el universo. Hasta el momento, se han detectado alrededor de 170 moléculas distintas en el espacio, todas con tamaños inferiores a 14 átomos, a excepción de los fullerenos. Es de especial interés la existencia de moléculas en las nubes cósmicas, donde la temperatura ronda los 100 K, y en las nubes oscuras, con temperaturas inferiores a 30 K. En estas regiones, las reacciones químicas solo pueden ocurrir en el caso de carecer de barrera o mediante túnel [2].

Un ejemplo lo podemos encontrar en la reacción superficial de hidrógeno (H) con monóxido de carbono (CO), un paso esencial en la formación de metanol en el espacio, como indica el mecanismo inferior, postulado en la referencia [9].



Asimismo, también se ha observado experimentalmente la formación de agua a partir de H₂ y OH en superficies de hielo, incluso a temperaturas de 10 K. Todo ello a pesar de que la reacción en fase gas presenta una barrera de 4,2 kcal mol⁻¹ [10].



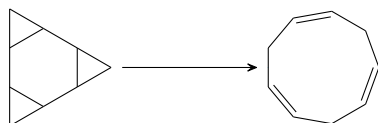
Otro aspecto en donde el efecto túnel es esencial es en la nucleosíntesis. A excepción del hidrógeno, la mayor parte de elementos que la vida utiliza para construir las biomoléculas (C, N, O, P, S, Na, K, Mg y Fe) tiene su origen en la nucleosíntesis: las reacciones termonucleares en las estrellas. En ellas, la energía térmica disponible es insuficiente para superar la barrera asociada a dichas reacciones, pero el efecto túnel permite que ocurran[11].

1.2.3. Química orgánica

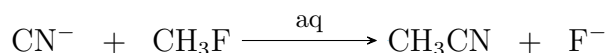
Otro aspecto que merece atención es el llamado control por túnel. De modo análogo al control cinético y termodinámico, el efecto túnel constituye en ocasiones el factor decisivo que gobierna la selectividad de una reacción, favoreciendo un producto cuya barrera sea alta y estrecha.

Un ejemplo se observa en la reactividad del metilhidroxicarbano, que puede transformarse en el producto cinético (vinil alcohol), reacción que presenta menor altura de la barrera energética, o en el producto termodinámico (acetaldehído), más estable [12]. A temperaturas bajas, el túnel domina y el segundo compuesto es el mayoritario, a pesar de poseer una barrera más alta. En el estudio mencionado, atraparon metilhidroxicarbano

- T=269 K $\kappa = 1,92$ Túnel=50 %



- T=340 K $\kappa = 1,38$ Túnel=29 %



En estas reacciones, κ es el coeficiente de transmisión, definido como el cociente entre la constante de velocidad calculada incluyendo efectos cuánticos y aquella calculada de forma clásica. Este coeficiente es un indicativo de la importancia del efecto túnel en una reacción.

También es notable la contribución del túnel debido a la doble transferencia de hidrógeno en el porfírico en una superficie de plata (Ag(110)). Koch et al. [16] lograron seguir la reacción mediante microscopía de efecto túnel (STM, scanning tunneling microscopy) a temperaturas bajas (5-10 K) y observaron la independencia de la constante de velocidad con la temperatura, así como un elevado efecto isotópico cinético. En la Figura 1.3, los HH-porfíricos aparecen borrosos debido a la rápida tautomerización, que a temperaturas tan bajas, ocurre debido al efecto túnel.

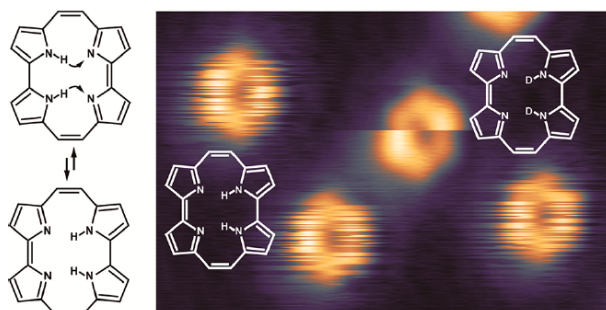
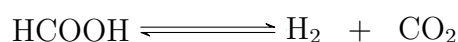


Figura 1.3: Imagen obtenida mediante STM del porfírico a 10 K, donde la rápida tautomerización provoca que las moléculas aparezcan borrosas. Fuente: [16].

1.2.4. Catálisis

En el ámbito de la catálisis, un ejemplo del efecto túnel aparece en la producción catalítica de hidrógeno. Se ha observado experimentalmente que existe una importante participación del túnel en la descomposición de ácido fórmico en hidrógeno y dióxido de carbono catalizada por un complejo heterodinuclear de iridio y rutenio [17]:



Otro ejemplo es la reacción de intercambio de hidrógeno en un complejo de titanio (Figura 1.4), donde se observó que el intercambio del hidrógeno β a 200 K no ocurre

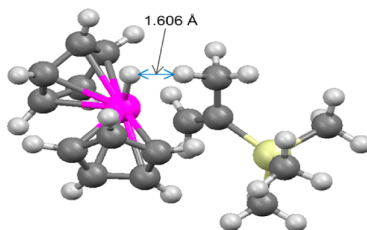


Figura 1.4: Representación del complejo de titanio (color magenta), donde el efecto túnel favorece la transferencia del hidrógeno metílico hacia el hidruro coordinado con el titanio. Fuente: [18].

cuando este se sustituye por deuterio ($\text{KIE} > 16000$) [18].

También se manifiesta el efecto túnel en la reactividad de un complejo mononuclear de hierro (III), $[(\text{TMC})\text{Fe}^{\text{III}}](\text{OOH})^{2+}$, en la desformilación de aldehídos, como el 2-fenilpropionaldehído (2-PPA) y sus derivados [19]. En concreto, en este estudio se observa que la reacción del aldehído con el complejo varía con la temperatura: a temperatura superior a 248 K, la desformilación del aldehído ocurre mediante adición nucleofílica, mientras que a temperaturas inferiores ocurre una transferencia de hidrógeno, cuya velocidad, por debajo de 233 K, es independiente de la temperatura. Asimismo, a 203 K se obtiene un efecto isotópico cinético de 93, señal de la importante contribución del efecto túnel a esta reacción. Otro indicador de este efecto aparece cuando se deuteria el 2-fenilpropionaldehído en la posición α , puesto que la reacción ocurre, independientemente de la temperatura, a través de la adición nucleofílica.

2. Objetivos y plan de trabajo

2.1. Sistemas objeto de estudio

En este trabajo se estudian las reacciones de tautomerización de la urea, tiourea y selenourea en el intervalo de temperaturas que va desde 10 a 300 K. Los dos últimos sistemas han sido estudiados experimentalmente [20, 21], obteniéndose el sorprendente resultado de que a 10 K el sistema tautomeriza mediante efecto túnel a través de una elevada barrera (25,1 kcal/mol en la tiourea y 22,7 kcal/mol en la selenourea) y a lo largo de una distancia de 3,3 Å.

En el primer estudio [20] se parte de tiourea en varias matrices (Ar, Ne, H₂, D₂) y mediante excitación con radiación ultravioleta ($\lambda > 270$ nm) se generan los isómeros cis y trans del tiol, tal y como muestra la Figura 2.1. A continuación, dichas especies se monitorizan a 3,5 K mediante espectroscopía FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) y se observa la desaparición del isómero trans y la simultánea aparición de la tiourea, mientras que el isómero cis permanece sin reaccionar. La observación anterior puede explicarse mediante la idoneidad de la estructura syn-trans para la reacción de transferencia de hidrógeno, dado que la distancia que recorre el hidrógeno en este caso es muy inferior a la recorrida para el caso del isómero syn-cis. Rostkowska et al. [20] también realizaron el experimento en una matriz de Ar a varias temperaturas (3,5 K, 9 K y 15 K) y obtuvieron una constante de velocidad independiente de la temperatura con un valor de $k = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

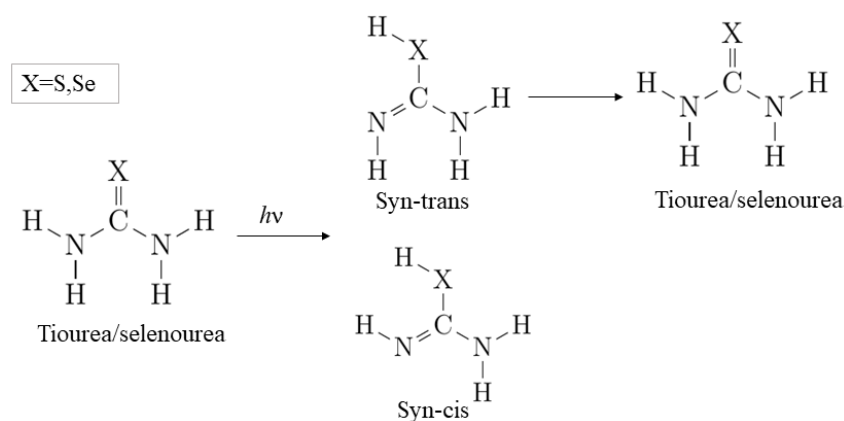


Figura 2.1: Representación esquemática del proceso experimental.

En el estudio de la selenourea, Rostkowska et al. [21] siguieron un procedimiento similar, a excepción de que la selenourea se excitó con radiación UV de diferente energía ($\lambda > 345$ nm) y se utilizó únicamente una matriz de Ar a 10 K, obteniéndose resultados análogos al caso anterior. Tras la excitación con radiación UV, la selenourea se transforma en los isómeros cis y trans. El isómero cis permanece sin reaccionar mientras que el isómero

trans se transforma en la selenourea con una constante de velocidad $k = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. En ambos casos, el papel esencial del efecto túnel se deduce al contrastar la diferencia entre la energía térmica disponible a 10 K ($kT = 0,019 \text{ kcal/mol}$) y la barrera energética del proceso (25,1 kcal/mol para la tiourea y 22,7 kcal/mol para la selenourea).

2.2. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo teórico es profundizar en la comprensión de los mecanismos de tautomerización de la urea, tiourea y selenourea en el intervalo de temperaturas 10-300 K.

Adicionalmente, se estudiarán las reacciones de interconversión entre los isómeros, con el objetivo de entender la permanencia en el tiempo del isómero syn-cis.

Las reacciones objeto de este estudio teórico y computacional se presentan en la Figura 2.2.

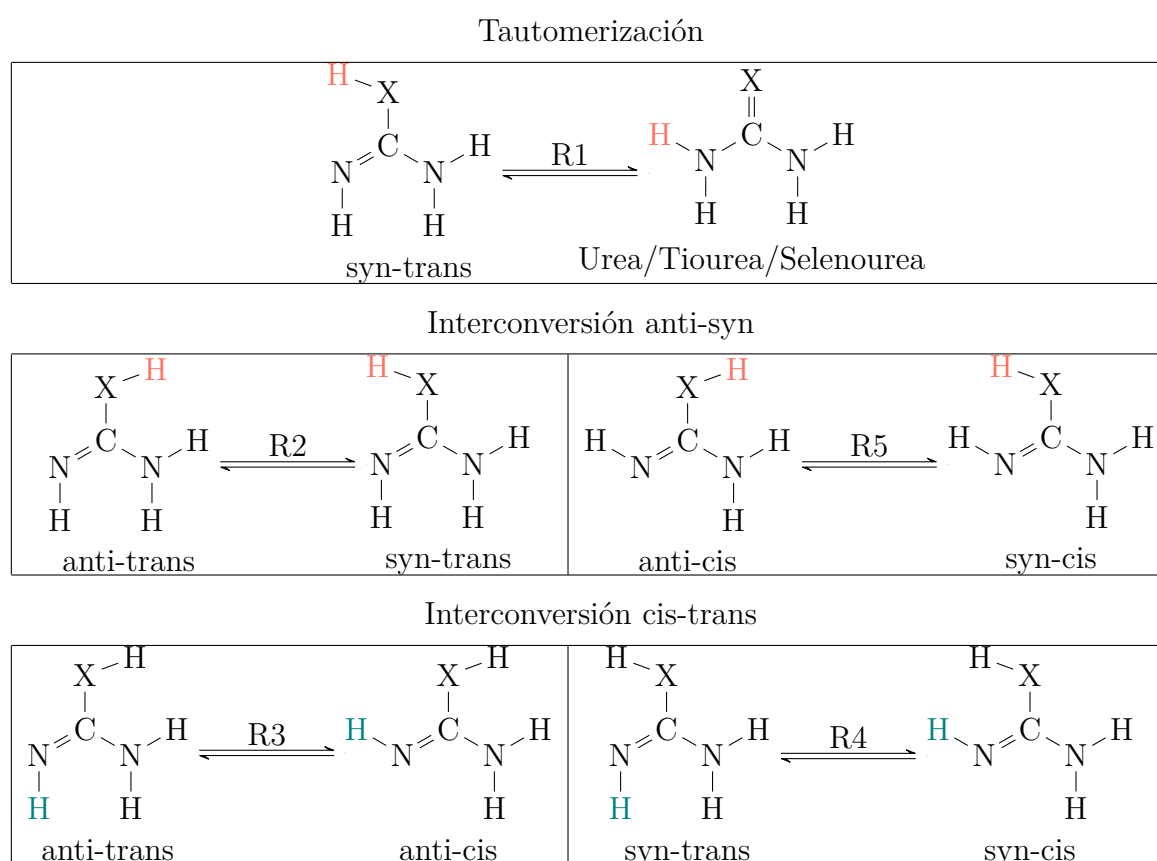


Figura 2.2: Esquema de las reacciones implicadas en el proceso de formación de la urea ($X=O$), tiourea ($X=S$) y selenourea ($X=Se$).

2.3. Plan de trabajo

El estudio teórico y computacional de los sistemas mencionados anteriormente se desarrolló en las siguientes etapas: en primer lugar, se eligieron, tanto la teoría como los

métodos computacionales para el cálculo de las constantes de velocidad de las reacciones químicas: concretamente se empleó la teoría canónica variacional del estado de transición [22] con correcciones cuánticas incorporadas para considerar el efecto túnel. En segundo lugar, se utilizaron los programas Gaussian [23], Gaussview [24], Molden [25], Pilgrim [26] y Q2Dtor [27] para calcular las constantes de velocidad de las reacciones de tautomerización e interconversiones en la urea, tiourea y selenourea. Finalmente, se realizó un análisis de los resultados obtenidos.

El procedimiento seguido se explicará en mayor profundidad en los detalles computacionales del Capítulo 4, pero en esencia consistió en: la optimización electrónica de reactivos, productos y estados de transición de las reacciones estudiadas y el cálculo de las constantes de velocidad incluyendo la contribución del efecto túnel. También se estudió la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura y se realizó el cálculo de los efectos isotópicos cinéticos, así como el estudio de la evolución temporal de los sistemas considerando las principales reacciones implicadas.

Este trabajo se divide en cinco partes principales: breve introducción del efecto túnel, objetivos y plan de trabajo, metodología, presentación y discusión de los resultados y por último, conclusiones. Finalmente, en el anexo se presentan resultados adicionales y un tratamiento más detallado de determinados aspectos teóricos del trabajo.

3. Metodología

En este capítulo se expone la teoría necesaria para la modelización de las reacciones químicas incluyendo la contribución del efecto túnel. Se comienza presentando la teoría del estado de transición (TST, Transition State Theory), una teoría que permite el cálculo de constantes de velocidad pero que presenta serias limitaciones. Posteriormente, se introduce la teoría canónica variacional del estado de transición (CVT, Canonical Variational Transition State Theory), que mitiga varias aproximaciones introducidas en el desarrollo de la TST, entre las que se incluye la incorporación del efecto túnel.

3.1. Teoría del estado de transición

Esta teoría [28] permite predecir la velocidad de las reacciones químicas y tiene como base la existencia de un estado de transición (TS, transition state), que constituye el “cuello de botella” de la reacción. En su versión convencional, se define una coordenada de reacción en el estado de transición y se asume que la velocidad de la reacción equivale al flujo de moléculas desde reactivos a productos que alcanzan la configuración del estado de transición. La gran ventaja de esta teoría es que permite calcular la constante de velocidad conociendo solo una pequeña región de la superficie de energía potencial: propiedades de los reactivos y del estado de transición (energías, geometrías y frecuencias vibracionales).

Los supuestos de la teoría del estado de transición se listan a continuación.

1. Reacción adiabática electrónica

Se cumple la aproximación de Born-Oppenheimer, es decir, se pueden separar los movimientos nuclear y electrónico debido a la distinta escala temporal de ambos movimientos que a su vez se debe a la gran diferencia entre las masas del electrón y los núcleos.

2. Ausencia de recruzamiento

Una vez el sistema alcanza la configuración del estado de transición (complejo activado) únicamente puede continuar hacia productos, sin la posibilidad de regresar a reactivos. Esta aproximación es análoga a suponer que el estado de transición se encuentra en cuasi equilibrio térmico con reactivos: $\text{Reactivos} \rightleftharpoons \text{TS} \rightarrow \text{Productos}$.

Esta aproximación se mejora en la Sección 3.2 mediante la corrección variacional incorporada a la teoría canónica variacional del estado de transición, que consiste en definir el TS como aquella hipersuperficie que maximiza la energía libre (equivalente a minimizar el flujo).

3. Ausencia de efectos cuánticos

En la TST convencional, se ignoran los efectos cuánticos, a excepción de la cuantización de las funciones de partición vibracionales. Posteriormente, con el objetivo de corregir este supuesto se introduce la corrección cuántica con la incorporación

del coeficiente de transmisión. Dicho coeficiente incluye el efecto túnel y la reflexión no clásica en la coordenada de reacción.

Aplicando esta teoría, la constante de velocidad, sin incorporar las correcciones variacionales ni los efectos cuánticos en la coordenada de reacción, puede calcularse mediante la Ecuación (3.1):

$$k^{\text{TST}}(T) = \frac{Q^\ddagger(T)}{\beta h \Phi^{\text{R}}(T)} e^{-\beta V^\ddagger} \quad (3.1)$$

donde $\Phi^{\text{R}}(T)$ es la función de partición de reactivos por unidad de volumen, $Q^\ddagger(T)$ la función de partición del estado de transición, V^\ddagger es la altura de la barrera, h la constante de Planck y $\beta = (k_B T)^{-1}$, siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura.

A continuación se asume la separabilidad de las funciones de partición y se descompone la función de partición total como producto de las funciones de partición traslacional, rotacional, vibracional y electrónica, como sintetiza la ecuación siguiente:

$$Q_{\text{total}} = Q_{\text{elec}} Q_{\text{vib}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{tras}} \quad (3.2)$$

La función de partición electrónica viene dada por:

$$Q_{\text{elec}} = g_0 + \sum_{i=1} g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (3.3)$$

siendo g_0 la degeneración del estado fundamental, g_i la degeneración del estado electrónico i y ϵ_i su energía relativa.

La función de partición vibracional, calculada bajo la aproximación del oscilador armónico, viene dada por:

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{m=1}^F \frac{e^{-\beta \hbar \omega_m / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_m}} \quad (3.4)$$

donde F es el número de modos vibracionales ($3N - 6$ para una molécula no lineal ¹ donde N es el número de átomos), \hbar la constante de Planck reducida y ω_m la frecuencia angular del modo m .

Asimismo, la función de partición rotacional, de acuerdo al modelo del rotor rígido, se obtiene mediante la ecuación:

$$Q_{\text{rot}} = \frac{8 \pi^2}{\sigma_{\text{rot}}} \left(\frac{1}{2 \pi \hbar^2 \beta} \right)^{3/2} \sqrt{I_a^{\text{rot}} I_b^{\text{rot}} I_c^{\text{rot}}} \quad (3.5)$$

donde σ_{rot} es el número de simetría rotacional e I_i^{rot} ($i = a, b, c$) los momentos principales de inercia.

Finalmente, la función de partición traslacional viene dada por:

$$Q_{\text{tras}} = \Phi_{\text{tras}} V = \left(\frac{m}{2 \pi \hbar^2 \beta} \right)^{3/2} V \quad (3.6)$$

donde V es el volumen por molécula y m su masa.

¹De aquí en adelante se asume que la molécula es no lineal. Para el caso de moléculas lineales el número de modos vibracionales sería $3N - 5$.

3.2. Teoría canónica variacional del estado de transición

El supuesto (3) de la Sección 3.1, que asume la ausencia de recruzamiento, debe mejorarse puesto que no todas las moléculas que alcanzan la configuración del complejo activado continuarán hacia productos, ya que algunas pueden regresar a reactivos. Esto causa que la teoría del estado de transición convencional sobrestime la constante de velocidad. Para corregir esta deficiencia, se desarrolló la teoría canónica variacional del estado de transición (CVT, Canonical Variational Transition State Theory) [29]. En este apartado se explica brevemente esta teoría y para ello se definen algunos conceptos necesarios. En primer lugar, para calcular cómo avanza una reacción, es preciso conocer cómo varía la energía del sistema a medida que los núcleos se mueven. Esta relación entre la energía y las coordenadas nucleares se conoce como la superficie de energía potencial.

3.2.1. La superficie de energía potencial

La superficie de energía potencial (PES, potential energy surface) describe la forma en que la energía de un sistema molecular varía en función de su estructura y constituye un mapa de la energía para cada configuración de la molécula, es decir, una representación del potencial como función de las $3N - 6$ coordenadas atómicas que describen el movimiento nuclear. En esta hipersuperficie, los puntos estacionarios (mínimos, puntos silla y máximos), donde el gradiente (la primera derivada de la energía potencial con respecto a las coordenadas) es nulo, son de gran relevancia. El estado de transición se caracteriza por ser un máximo con respecto a la coordenada de reacción y un mínimo con respecto a las $3N - 7$ coordenadas restantes, es decir, es un punto silla de primer orden.

La búsqueda de estos puntos estacionarios requiere la definición de la Hessiana, la matriz $3N \times 3N$ de segundas derivadas del potencial con respecto a las coordenadas cartesianas nucleares, R_i , cuyos elementos se definen en la Ecuación (3.7):

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \quad \text{para } i, j = 1, 2, \dots, 3N \quad (3.7)$$

Tras la diagonalización de esta matriz se obtienen los autovalores, $\mu\omega_i^2$, y autovectores, \mathbf{L}_i . Los autovalores se corresponden con el producto de la masa μ y el cuadrado de las frecuencias angulares ω_i mientras que los autovectores \mathbf{L}_i indican las direcciones del movimiento de vibración asociadas a cada modo.

Los reactivos y productos de una reacción química se corresponden con mínimos de la PES, mientras que los estados de transición se identifican con puntos silla de orden 1. Concretamente, en un mínimo, el cuadrado de la frecuencia angular es positivo para todos los modos ($\omega_i^2 > 0$, $i = 1, \dots, 3N - 6$) y en un punto silla de orden uno, el cuadrado de la frecuencia angular es positivo para todos los modos excepto para uno de ellos ($\omega_i^2 > 0$, $i = 1, \dots, 3N - 7$ y $\omega_F^2 < 0$). Otra región especialmente relevante de la superficie de energía potencial es el camino de mínima energía que conecta reactivos, estado de transición y productos.

3.2.2. El camino de mínima energía

Para estudiar una reacción precisamos conocer las trayectorias que siguen las moléculas en la superficie de energía potencial a medida que se produce la reacción. Una de las trayectorias más frecuentes es el camino de mínima energía (MEP, minimum energy path) y se corresponde con el camino de máxima pendiente partiendo del estado de transición hacia reactivos y productos.

En principio, podríamos elegir cualquier sistema de coordenadas para describir el MEP, sin embargo, las coordenadas isoinerciales (cartesianas escaladas o ponderadas en masa, donde la masa reducida es la misma en todas las direcciones) son más adecuadas. Esto se debe a que, en este sistema, las 3 coordenadas cartesianas asociadas a cada uno de los N átomos se ponderan con su masa, de forma que el desplazamiento de un átomo es proporcional al gradiente del potencial, sin depender de su masa. Para un núcleo i y una componente α (x, y, z), las coordenadas escaladas en masa, $x_{i\alpha}$, se relacionan con las cartesianas, $R_{i\alpha}$, mediante:

$$x_{i\alpha} = \left(\frac{m_i}{\mu} \right)^{1/2} R_{i\alpha}, \quad i = 1, 2 \dots N \quad \alpha = x, y, z \quad (3.8)$$

donde a la masa reducida μ se le asigna normalmente el valor de 1 una.

El MEP puede calcularse mediante el algoritmo de Euler, que comienza generando los dos primeros puntos del MEP desde el estado de transición (hacia reactivos y hacia productos), como indica la Ecuación (3.9). Dado que el gradiente es cero en este punto, se sigue la dirección del autovector asociado al autovalor negativo (frecuencia imaginaria). Este vector se considera la coordenada de reacción, $\mathbf{L}_F(\mathbf{x}^\ddagger)$, que es tangente al MEP en el punto silla.

$$\mathbf{x}(s_1 = \pm \delta s) = \mathbf{x}^\ddagger \pm \delta s \mathbf{L}_F(\mathbf{x}^\ddagger) \quad (3.9)$$

Donde δs es el tamaño de paso, \mathbf{x}^\ddagger la geometría en el estado de transición y F el modo asociado a la coordenada de reacción.

Tras el cálculo de estos dos puntos iniciales, el enfoque más simple consiste en tomar pequeños pasos de longitud fija δs en la dirección opuesta al gradiente, $\mathbf{G}(\mathbf{x})$, para ir avanzando desde el estado de transición hacia reactivos y productos. Por tanto, la geometría del siguiente punto del MEP puede obtenerse a partir de la geometría del punto anterior y la dirección del gradiente, $\mathbf{G}(\mathbf{x})$, como indica la Ecuación (3.10):

$$\mathbf{x}_n(s_n = s_{n-1} \pm \delta s) = \mathbf{x}_{n-1} \pm \delta s \mathbf{v}_{n-1} \quad (3.10)$$

donde $\mathbf{v}(\mathbf{x})$ es un vector unitario con sentido opuesto al gradiente $\mathbf{G}(\mathbf{x})$, definido como:

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}) = -\frac{\mathbf{G}(\mathbf{x})}{|\mathbf{G}(\mathbf{x})|} \quad (3.11)$$

donde $|\mathbf{G}(\mathbf{x})|$ es la norma del gradiente.

Para medir el avance a lo largo del camino de mínima energía se recurre al parámetro s ,

que se corresponde con la distancia recorrida a lo largo de este camino y medida desde el estado de transición, con signo positivo hacia productos y negativo hacia reactivos:

$$ds = \sqrt{\sum_{i=0}^N dx_{i\alpha}^2} \quad \alpha = x, y, z \quad (3.12)$$

3.2.3. El coeficiente variacional

La idea principal de la teoría CVT [29] consiste en situar la superficie divisoria (perpendicular al MEP) en el punto que minimice el recruzamiento, lo que equivale a maximizar la energía libre, utilizando el MEP para la búsqueda de este punto. Lo anterior contrasta con el estado de transición de la TST, que se sitúa en el máximo del potencial, como ilustra la Figura 3.1. El cociente entre el flujo a través de la nueva y la antigua superficies se define como el coeficiente variacional, $\Gamma(T)$, como indica la Ecuación (3.13).

$$\Gamma(T) = \frac{k^{\text{CVT}}(T)}{k^{\text{TST}}(T)} \quad (3.13)$$

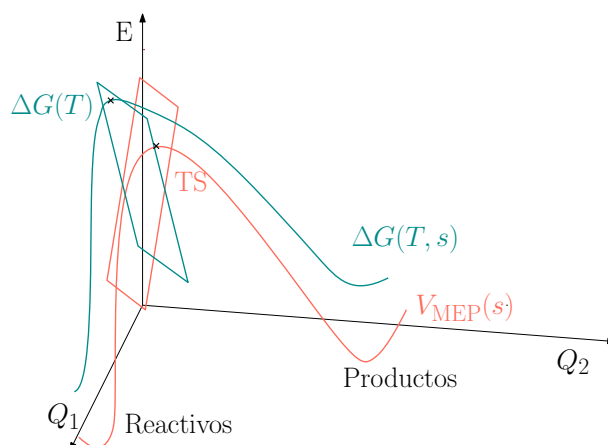


Figura 3.1: Diagrama mostrando la superficie divisoria para el caso de dos coordenadas Q_1 y Q_2 . Se representa el potencial a lo largo del MEP en rojo y la energía libre en verde.

Para el cálculo de la constante CVT, se colocan superficies divisorias a lo largo del MEP y perpendiculares a este. Dichas superficies definen estados de transición generalizados (GT, general transition state). Cada estado de transición generalizado permite el cálculo de una constante de velocidad del tipo:

$$k^{\text{GT}}(T, s) = \frac{1}{\beta h} \frac{Q^{\text{GT}}(T, s)}{\Phi^{\text{R}}(T)} e^{-\beta V_{\text{MEP}}(s)} \quad (3.14)$$

donde $Q^{\text{GT}}(T, s)$ es la función de partición del estado de transición generalizado y $V_{\text{MEP}}(s)$ su energía relativa con respecto a reactivos. Nótese que Q^{GT} depende de s .

La constante de velocidad CVT es aquella que minimiza la constante de velocidad generalizada:

$$k^{\text{CVT}}(T) = \min_s \frac{1}{\beta h} \frac{Q^{GT}(T, s)}{\Phi^{\text{R}}(T)} e^{-\beta V_{\text{MEP}}(s)} \quad (3.15)$$

lo que es similar a elegir la constante CVT como aquella que maximiza la energía libre de reacción. Nótese que la localización la función de partición variacional depende de la temperatura.

3.2.4. El coeficiente de túnel

En la introducción, se presentó el caso simplista del efecto túnel para una barrera rectangular. Sin embargo, las barreras en las reacciones químicas no son rectangulares ni unidimensionales, por ello, en esta sección se presentan varias aproximaciones [22] para tratar el túnel de una forma más realista.

Aproximación vibracional adiabática del estado fundamental

Además de la energía asociada al movimiento a lo largo de la coordenada de reacción, es preciso considerar la energía vibracional correspondiente a la oscilación de los modos ortogonales al MEP. Considerando que los modos vibracionales acompañan adiabáticamente al MEP y aplicando la aproximación armónica, la energía total se obtiene sumando la energía potencial electrónica asociada al movimiento a lo largo de la coordenada de reacción, $V_{\text{MEP}}(s)$, y la energía vibracional de los modos ortogonales. En esta aproximación, consideramos que la vibración de los $3N - 7$ modos ortogonales al MEP es muy rápida en comparación con el movimiento a lo largo de la coordenada de reacción. Por tanto, tratamos de forma cuántica estas oscilaciones mientras que el movimiento lento asociado a la coordenada de reacción se evalúa de forma clásica, de forma que obtenemos la Ecuación (3.16):

$$V(s; v_1, v_2, \dots, v_{3N-7}) = V_{\text{MEP}}(s) + \sum_{i=1}^{3N-7} \left(\frac{1}{2} + v_i \right) \hbar \omega_i(s) \quad (3.16)$$

donde ω_i es la frecuencia angular y v_i son los números cuánticos de cada modo vibracional i . Cuando todos los modos se encuentran en el estado fundamental, se obtiene el potencial vibracional adiabático del estado fundamental, V_a^{G} :

$$V_a^{\text{G}}(s) = V_{\text{MEP}}(s) + \sum_{i=1}^{3N-7} \frac{\hbar \omega_i(s)}{2} \quad (3.17)$$

Para calcular las frecuencias vibracionales, ω_i , se requiere el cálculo y la diagonalización de la Hessiana a intervalos regulares a lo largo del MEP (entre 0,01 y 0,1 Bohr).

El coeficiente de transmisión de túnel

Con respecto a la coordenada de reacción, los efectos cuánticos (túnel y reflexión no clásica) se incorporan mediante el coeficiente de transmisión, κ , definido como el cociente entre la constante de velocidad cuando la coordenada de reacción se trata de forma

cuántica, k^Q , y cuando se trata de forma clásica, k^C :

$$\kappa(T) = \frac{k^Q(T)}{k^C(T)} \quad (3.18)$$

A continuación, se sustituyen las constantes de velocidad por la integral de la probabilidad de túnel ponderada por el factor de Boltzmann:

$$\kappa(T) = \frac{\int_0^\infty P^Q(E) e^{-\beta E} dE}{\int_0^\infty P^C(E) e^{-\beta E} dE} \quad (3.19)$$

donde P^Q es la probabilidad de túnel cuántica y P^C , la probabilidad de túnel clásica.

En la teoría variacional, se aproxima la probabilidad cuántica, P^Q , mediante la probabilidad semiclásica del estado fundamental (P^{SAG} , semiclassical adiabatic ground-state probability), resultante de aplicar la aproximación Wentzel-Kramers-Brillouin², y que se calcula mediante:

$$P^{\text{SAG}} = \frac{1}{1 + e^{2\theta(E)}} \quad (3.20)$$

donde θ es la integral de acción:

$$\theta(E) = \hbar^{-1} \int_{s_0}^{s_1} \sqrt{2\mu[V_a^G(s) - E]} ds \quad (3.21)$$

donde E es la energía de túnel y los límites de la integral, s_0 y s_1 , son los puntos de retorno clásicos entre los que ocurre el túnel (donde $V_a^G(s_0) = V_a^G(s_1) = E$), μ es la masa reducida y s es la distancia recorrida a lo largo del camino.

Incorporando la aproximación anterior a la Ecuación (3.19) y aplicando que la probabilidad de túnel clásica es cero para energías inferiores al máximo del potencial vibracional adiabático, V^{AG} , y uno para energías iguales o superiores se obtiene:

$$\kappa(T) = \beta e^{\beta V^{\text{AG}}} \int_0^\infty P^{\text{SAG}}(E) e^{-\beta E} dE \quad (3.22)$$

En el caso de temperaturas muy bajas, la integral de la Ecuación (3.22) ha de sustituirse por un sumatorio sobre los estados de energía de reactivos:

$$\kappa(T) = \beta e^{\beta V^{\text{AG}}} \left(\sum_{v=0}^{v_{\text{max}}} \frac{E_v^{\text{R}}}{v} P^{\text{SAG}}(E) e^{-\beta E_v^{\text{R}}} + \int_{V^{\text{AG}}}^\infty P^{\text{SAG}}(E) e^{-\beta E} dE \right) \quad (3.23)$$

donde v_{max} es el máximo número cuántico vibracional asociado a la coordenada de reacción hasta la energía V^{AG} y E_v^{R} la energía vibracional de la coordenada de reacción: $E_v^{\text{R}} = (1/2 + v)\hbar\omega_F^{\text{R}}$, siendo ω_F^{R} la frecuencia angular asociada a esta coordenada en reactivos, que, si se sigue el MEP, es siempre la frecuencia más baja en reactivos.

De forma general, esto ha de realizarse cuando la energía representativa de túnel (aquella

²Método para encontrar soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y que se desarrolla con mayor detalle en el Anexo B.2.

energía para la que el túnel es más importante considerando la probabilidad y número de moléculas en ese estado) es similar a la energía del punto cero de reactivos. Esto equivale a que la mayor contribución de túnel proviene del estado fundamental.

Además, el perfil del potencial vibracional adiabático de los estados vibracionales excitados se aproxima por el del estado fundamental. Lo anterior puede justificarse considerando que cuando el túnel es importante, la temperatura suele ser lo suficientemente baja para que el coeficiente de transmisión esté dominado por el estado fundamental y los excitados más próximos.

Reflexión no clásica

El coeficiente de transmisión también incluye los efectos cuánticos que aparecen cuando la energía del sistema es superior al máximo del potencial vibracional adiabático (V^{AG}). De la misma forma que un sistema con energía inferior al máximo del potencial puede ser transmitido, un sistema con energía superior al máximo del potencial puede, no obstante, ser reflejado. Dado que, a las temperaturas donde los efectos cuánticos son significativos (temperaturas bajas), el factor de Boltzmann es mayor en la región correspondiente al túnel, este efecto suele dominar sobre la reflexión no clásica, como ilustra la Figura 3.2.

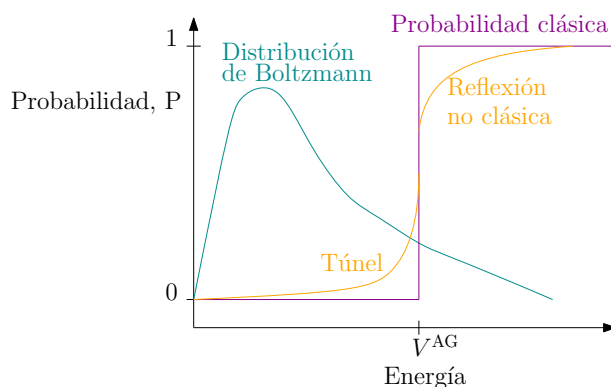


Figura 3.2: Diagrama mostrando la distribución de Boltzmann (verde), la probabilidad de túnel clásica (magenta) y la probabilidad semiclassical (naranja), con la contribución del túnel y de la reflexión no clásica.

Para estimar la contribución de la reflexión, se aproxima el potencial cerca del máximo a una parábola invertida, como muestra la Figura 3.3. Esta aproximación es razonable dado que, a bajas temperaturas (cuando los efectos cuánticos son significativos), muy pocas moléculas se encuentran en los estados superiores, por lo que la contribución de la reflexión no clásica es mínima y, en consecuencia, la forma del potencial no es muy relevante. A temperaturas altas, los efectos cuánticos son despreciables y la contribución de la reflexión no clásica a los efectos cuánticos es muy pequeña. La probabilidad de reflexión puede aproximarse por:

$$P^{\text{SAG}}(V^{\text{AG}} + \Delta E) = 1 - P^{\text{SAG}}(V^{\text{AG}} - \Delta E) \quad (3.24)$$

Aplicando estas aproximaciones, la probabilidad semiclassical de túnel se calcula me-

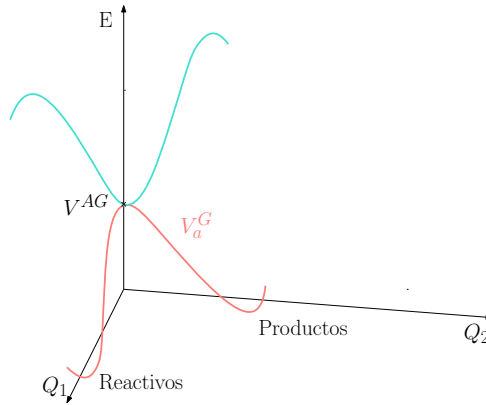


Figura 3.3: Diagrama mostrando el potencial aproximado para la reflexión no clásica en el caso de dos coordenadas Q_1 y Q_2 .

diante la Ecuación (3.25):

$$P^{\text{SAG}}(E) = \begin{cases} 0 & E < E_0 \\ \frac{1}{1 + e^{2\theta(E)}} & E_0 \leq E \leq V^{\text{AG}} \\ 1 - P^{\text{SAG}}(V^{\text{AG}} - E) & V^{\text{AG}} \leq E \leq 2V^{\text{AG}} - E_0 \\ 1 & 2V^{\text{AG}} - E_0 < E \end{cases} \quad (3.25)$$

donde E_0 es la energía del estado fundamental de reactivos si la reacción es exergónica y de productos en caso contrario.

La constante de velocidad, $k^{\text{CVT/MT}}(T)$, que incorpora la corrección variacional, mediante $\Gamma(T)$, y cuántica, mediante $\kappa(T)$, se calcula aplicando la Ecuación (3.26), donde MT hace referencia a túnel multidimensional y CVT a la teoría canónica variacional del estado de transición.

$$k^{\text{CVT/MT}}(T) = \Gamma(T) \kappa(T) k^{\text{TST}}(T) \quad (3.26)$$

Métodos de cálculo del efecto túnel

A continuación, se mencionan los cinco enfoques principales para calcular el camino de túnel. Estos enfoques se diferencian en el camino que eligen para aproximar el recorrido de la partícula transferida mediante túnel. En todas las aproximaciones, el camino de túnel se localiza entre dos puntos de retorno situados en el potencial vibracional adiabático a una misma energía. Además, dado que la partícula transferida puede penetrar la barrera a distintas energías, esto ha de hacerse para cada energía comprendida entre la energía del estado fundamental, E_0 , y el máximo del potencial vibracional adiabático, V^{AG} .

En la primera aproximación, ZCT (zero curvature tunneling) [30], se asume que el túnel ocurre a lo largo del potencial vibracional adiabático generado a partir del camino de energía mínima. Para cada energía comprendida entre E_0 y V^{AG} , se calculan los dos puntos del camino que poseen esa energía, denominados puntos de retorno, y se considera el tramo del potencial vibracional adiabático comprendido entre dichos puntos. Este tramo es el camino ZCT, representado mediante la línea magenta de las Figuras 3.4a y 3.4b.

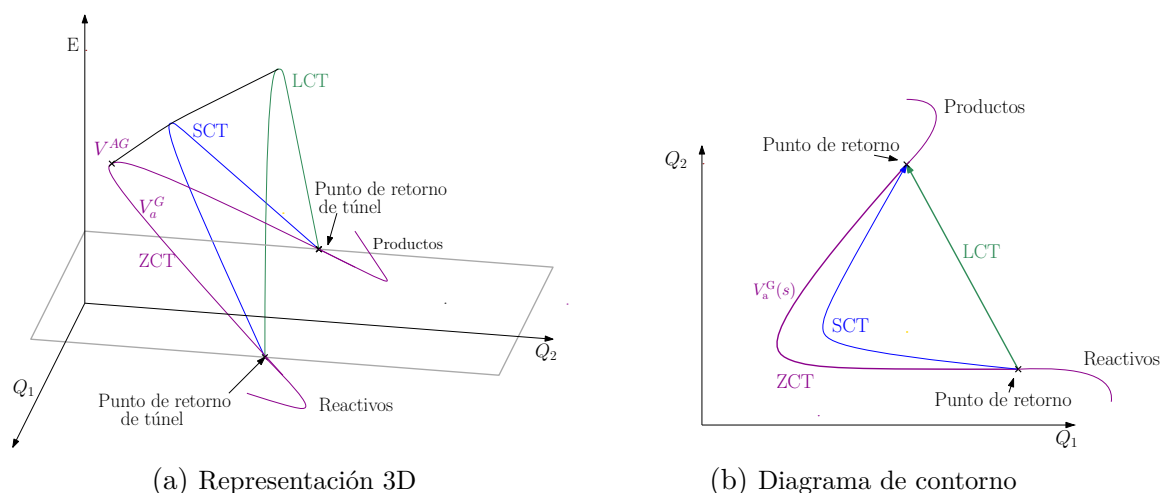


Figura 3.4: Diagramas mostrando tres aproximaciones (ZCT, SCT y LCT) para tratar el efecto túnel frente a dos coordenadas Q_1 y Q_2 . Se representan los caminos de túnel a una energía determinada (ZCT en magenta, SCT en azul y LCT en verde).

El camino ZCT es óptimo energéticamente pero es muy largo y, en la mayor parte de los casos, ello conlleva probabilidades de túnel muy inferiores a las reales. Esto condujo a la propuesta de las aproximaciones SCT y LCT, que incorporan el túnel a lo largo de un nuevo camino más corto, pero requieren más información acerca de la superficie de energía potencial.

El segundo enfoque, denominado aproximación de pequeña curvatura (SCT, small curvature tunneling) [31], consiste en aproximar el camino de túnel a partir de un camino más corto que el ZCT, pero que está asociado a un potencial mayor, como ilustra la Figura 3.4a. Se considera que el acortamiento del camino SCT frente a ZCT proviene del acoplamiento entre la coordenada de reacción y los demás modos vibracionales. Este acoplamiento provoca una fuerza hacia el interior del MEP que acorta el camino que recorre la partícula transferida, y permite aproximar el camino SCT mediante los puntos de retorno cóncavos de los modos vibracionales acoplados a la coordenada de reacción. Esta aproximación se trata en mayor detalle en el Anexo B.3.

En la tercera aproximación, LCT (large curvature tunneling) [32], se asume que la partícula transferida atraviesa la barrera de potencial siguiendo un camino todavía más corto que SCT pero asociado a un potencial mayor (línea verde de la Figura 3.4a). Este camino se corresponde con un camino recto que conecta los valles de reactivos y productos (Figura 3.4b). Los enfoques SCT y LCT incluyen curvatura, es decir, acoplamiento entre los modos vibracionales y la coordenada de reacción, lo que los hace más adecuados para tratar el efecto túnel que el método ZCT.

Las aproximaciones de pequeña y gran curvatura representan dos casos límite. Un procedimiento simple para cubrir los dos casos consiste en realizar ambos cálculos y escoger aquel con mayor probabilidad de túnel. Cuando este proceso se realiza para cada energía comprendida entre E_0 y V^{AG} , se denomina μ OMT (microcanonical optimized multidimensional tunneling) [33].

Finalmente, el enfoque más completo, LAT (least-action tunneling)[34, 35] muestrea varios caminos entre los casos límites ZCT y LCT y escoge el camino que minimice la integral del acción de la Ecuación (3.21). Este camino se considera el óptimo porque presenta el mejor compromiso entre potencial y longitud del camino. Como puede intuirse, este método es más exacto pero conlleva mayor coste computacional.

En este trabajo, nos centraremos en el método CVT/SCT y, en menor medida, en CVT/ZCT.

4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los detalles computacionales y la discusión de los resultados obtenidos en la modelización de los tres sistemas estudiados (urea, tiourea y selenourea).

4.1. Detalles computacionales

En lo relativo a los programas computacionales empleados: para los cálculos de estructura electrónica se utilizó el programa Gaussian [23], para la visualización, Molden [25] y GaussView [24] y para obtener las superficies de energía potencial reducidas variando dos diedros, Q2DTor [27]. Asimismo, se utilizó el programa Pilgrim [26] para la definición de las reacciones y para el cálculo de: las funciones de partición, el camino de mínima energía, correcciones variacional y cuántica (túnel aplicando las aproximaciones ZCT y SCT), constantes de velocidad y evolución temporal del sistema.

El primer paso de la modelización computacional consiste en la optimización geométrica y el cálculo de frecuencias vibracionales y momentos de inercia de reactivos, productos y del estado de transición. Para encontrar el estado de transición, se examina el cambio estructural entre reactivos y productos, se genera una estructura intermedia y se optimiza. Para estos cálculos se utilizó el programa Gaussian. Los cálculos de la estructura electrónica se llevaron a cabo utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT, Density Functional Theory) al nivel MPWB1K y con la base 6-31+G(d,p). A continuación, mediante el programa Pilgrim, se definieron las reacciones y las temperaturas a las que se buscaba estudiar el sistema. Se prosigue con el cálculo de las funciones de partición rotacional, vibracional y electrónica de reactivos, estado de transición y productos. Seguidamente se calculan las constantes de velocidad TST.

Partiendo del estado de transición, se calcula el camino de mínima energía hacia reactivos y productos en coordenadas isoenergéticas. Este cálculo ha de realizarse hasta englobar todas las energías que presentan una probabilidad de túnel significativa. Para las reacciones de tautomerización, los cálculos se realizaron entre los valores de las coordenadas de reacción del camino de mínima energía listados en la Tabla 4.1. A partir de estos valores puede estimarse la anchura de la barrera partiendo del estado fundamental de reactivos. Se observa que la anchura de la barrera aumenta en el orden: urea (3,18 Bohr), tiourea (3,32 Bohr), selenourea (3,49 Bohr); efecto que también se observa en las tautomerizaciones de los isótopos deuterados (debido al uso de las coordenadas isoenergéticas, véase la Ecuación 3.8).

La obtención del MEP implica el cálculo de la energía y del gradiente de una secuencia de puntos separados por un tamaño de paso (en nuestro caso, 0,001 Bohr). Además, cada diez puntos se calcula la Hessiana para obtener las frecuencias vibracionales, que se escalan mediante el factor 0,951 correspondiente al nivel de cálculo utilizado, MPWB1K/6-

Tabla 4.1: Valor de la coordenada de reacción, s , en los extremos del MEP de la reacción de tautomerización (s_R en dirección a reactivos y s_P en dirección a productos). Valores calculados con $\mu = 1$ amu. Para los compuestos deuterados se aplica la numeración de la Figura 4.2.

Sistema	s_R (Bohr)	s_P (Bohr)	$s_P - s_R$ (Bohr)
Urea	-2,07	+1,11	3,18
Urea deuterada D(7)	-2,53	+1,50	4,02
Tiourea	-2,36	+0,97	3,32
Tiourea deuterada D(7)	-2,84	+1,31	4,15
Selenourea	-2,56	+0,92	3,49
Selenourea deuterada D(7)	-3,01	+1,24	4,25

31+G(d,p) [36]. El escalado se efectúa con el objetivo de corregir las frecuencias armónicas (y en consecuencia la ZPE) calculadas y lograr una mayor similitud a las obtenidas experimentalmente. A partir del MEP y de las frecuencias vibracionales, se calcula el potencial vibracional adiabático, V_a^G .

Asimismo, se calcula el coeficiente variacional y, aplicando la aproximación de pequeña curvatura, se evalúa la probabilidad de túnel para cada energía comprendida entre la energía del estado fundamental de reactivos, E_0 , y el máximo del potencial vibracional adiabático, V^{AG} . Dado que la energía representativa de túnel se encuentra muy próxima a la energía de reactivos, E_0 , se evalúa el coeficiente de transmisión mediante el sumatorio sobre los estados en lugar de la integral, aplicando la Ecuación (3.23). A continuación, se calculan las constantes de velocidad CVT/SCT a las temperaturas de interés. Finalmente, se estudia la evolución temporal del sistema mediante una simulación cinética de Monte Carlo. Todo el procedimiento anterior se resume en la Figura 4.1.

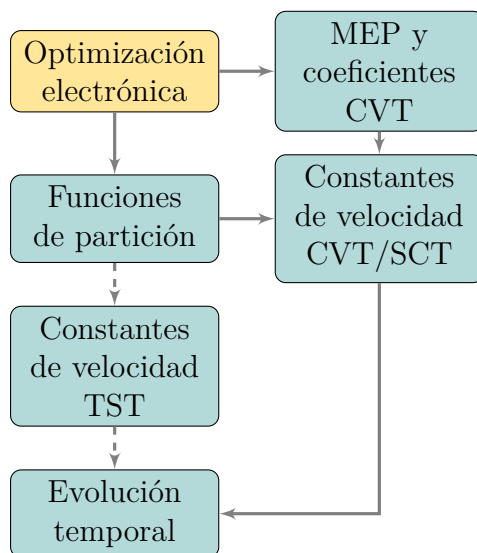


Figura 4.1: Diagrama ilustrando el procedimiento seguido para la modelización de las reacciones utilizando los programas Pilgrim (en verde) y Gaussian (en amarillo).

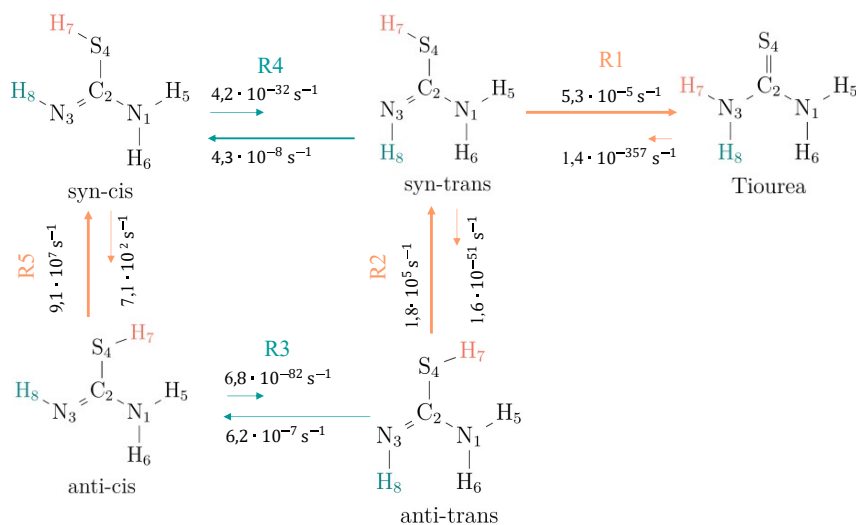


Figura 4.2: Diagrama de las reacciones estudiadas para el sistema de la tiourea, incluyendo las constantes de velocidad CVT/SCT a 10 K.

4.2. Análisis de los resultados

Con el objetivo de comprobar la contribución del efecto túnel en los experimentos mencionados en la Sección 2.1 [20, 21], se calcularon los coeficientes variacionales, de túnel, las constantes de velocidad y los efectos isotópicos cinéticos para las reacciones implicadas a varias temperaturas. Las reacciones estudiadas y las constantes a 10 K para la urea, tiourea y selenourea se presentan en las Figuras A.2, 4.2 y A.3 (Anexo A.4). Cabe mencionar que se espera alguna diferencia en la comparación con los valores experimentales debido a que el sistema se modeliza en fase gas, mientras que en el experimento las moléculas se encuentran en una matriz de argón, aunque experimentalmente se ha encontrado que la constante de velocidad es poco dependiente de la matriz.

4.2.1. Cálculos de estructura electrónica

En primer lugar, se realizó la optimización geométrica y el cálculo de frecuencias vibracionales de reactivos, productos y estados de transición de las reacciones estudiadas. Las energías resultantes de las optimizaciones anteriores para los sistemas de la urea, tiourea y selenourea se presentan en las Tablas A.1, A.2 y A.3 (incluidas en el Anexo 4.2.6), referidas al isómero syn-trans, con y sin energía del punto cero.

Para los tres sistemas se confirma que la barrera energética asociada a la reacción de interconversión anti-syn es pequeña comparada con las barreras de interconversión cis-trans y tautomerización. Por ejemplo, para la urea (Tabla A.1) la interconversión anti-syn presenta barreras de 1,6 kcal/mol (R2) y 3,1 kcal/mol (R5), coherente con la rotación de un enlace sencillo. Lo mismo sucede para la tiourea (Tabla A.2) donde la interconversión anti-syn presenta barreras de 2,2 kcal/mol (R2) y 1,7 kcal/mol (R5), muy similares a los valores bibliográficos de 2,6 kcal/mol y 2,2 kcal/mol [20]. Análogamente, en la selenourea se obtienen valores de 3,7 kcal/mol (R2) y 2,1 kcal/mol (R5). Esto confirma la observación experimental de que, tras la excitación con radiación UV, únicamente se detectan los

isómeros syn-trans y syn-cis. Lo anterior se justifica considerando que, en el caso de que se generen los isómeros anti-trans y anti-cis, la pequeña barrera que los separa de las estructuras más estables (formas syn) no es suficiente para impedir que se transformen mediante rotación del enlace C – S/Se, especialmente tras la excitación electrónica.

Asimismo, se confirma la considerable barrera asociada a la interconversión anti-trans y a la tautomerización. En la tiourea (Tabla A.2) la interconversión anti-trans presenta barreras de 19,5 kcal/mol y 20,0 kcal/mol y la tautomerización de 23,6 kcal/mol frente al valor bibliográfico de 25,1 kcal/mol [20]. También se observa que la tiourea es 18,3 kcal/mol más estable que el isómero syn-trans, mientras que en la bibliografía obtienen una diferencia de 14,9 kcal/mol. De forma similar, en la selenourea la barrera asociada a las reacciones de interconversión anti-trans (R3: 19,8 kcal/mol y R4: 19,0 kcal/mol) es ligeramente inferior a la barrera de tautomerización (R1: 21,5 kcal/mol frente al valor bibliográfico de 22,7 kcal/mol [21]). En este estudio se obtiene una diferencia de energía entre el isómero syn-trans y la selenourea de 12,3 kcal/mol, frente a 16 kcal/mol obtenida en el artículo mencionado [21]. Considerando las observaciones anteriores, se concluye que las principales reacciones del proceso son la tautomerización y la interconversión cis-trans (R4).

En relación a la tautomerización, la selenourea presenta una menor altura de la barrera (21,5 kcal/mol) que la tiourea (23,6 kcal/mol), justificando la observación experimental de que este proceso es tres veces más rápido que en la tiourea. Con respecto a la urea (Tabla A.1), cabe destacar la magnitud de la barrera en la reacción de tautomerización (R1: 31,6 kcal/mol), considerablemente superior al caso de la tiourea y selenourea. Otra diferencia notable en la urea es la mayor estabilidad del isómero syn-trans frente al syn-cis, provocando que la reacción sea favorable en el sentido opuesto a los casos anteriores. Al igual que en los sistemas previos, la barrera asociada a la interconversión cis-trans (R4: 17,7 kcal/mol) es inferior a la correspondiente a la tautomerización (R1: 31,6 kcal/mol), aunque de forma más notable que en la tiourea y selenourea; esto, junto a la mayor estabilidad del isómero syn-trans frente a syn-cis, implica un mecanismo característico de este sistema durante su evolución temporal: el isómero syn-cis se transforma en syn-trans que a su vez evoluciona a urea, es decir, ambos isómeros se transforman en urea. En la Figura 4.3, se presentan las energías de los isómeros syn-cis y syn-trans, de los productos y de los estados de transición para los tres sistemas. En ella se visualiza la mayor barrera para la reacción de tautomerización de la urea, así como la diferente estabilidad relativa de syn-cis/syn-trans en la urea.

Asimismo, se incluye la superficie de energía potencial con respecto a los diedros H(7)-S(4)-C(2)-N(3) y H(8)-N(3)-C(2)-S(4), Figura 4.4, donde puede observarse con claridad la barrera notable asociada a la interconversión cis-trans, en comparación a la barrera de la interconversión anti-syn, como se mencionó anteriormente. También se visualiza la mayor estabilidad de las formas syn frente a las anti. Además, se calculó una superficie de energía potencial análoga para la selenourea y que confirma la similitud de ambos sistemas (Figura A.1 incluida en el Anexo A.4). Sin embargo, la superficie de energía potencial de la urea (Figura 4.5) presenta diferencias con los casos anteriores: cabe destacar la mayor estabilidad del isómero syn-trans frente a syn-cis y la menor barrera asociada a la

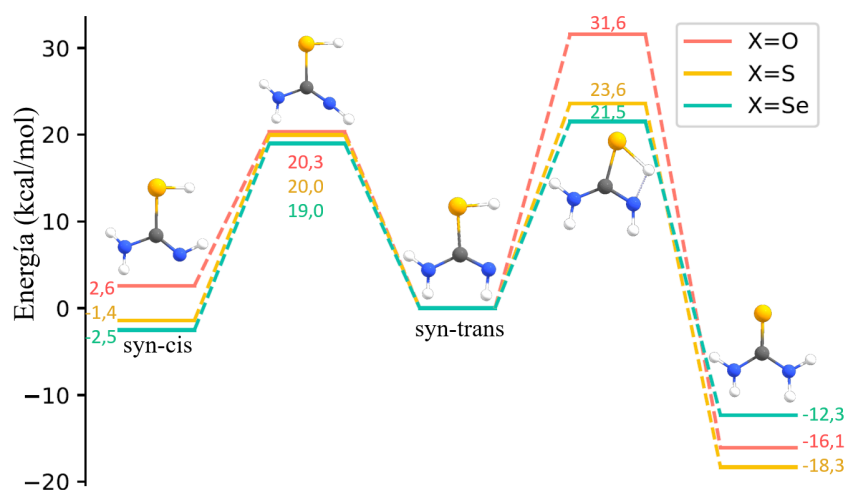


Figura 4.3: Diagrama de energía en el que se representan los isómeros syn-cis, syn-trans, productos y los estados de transición asociados. La energía se expresa en kcal/mol utilizando como referencia la energía del isómero syn-trans.

interconversión entre ambos isómeros.

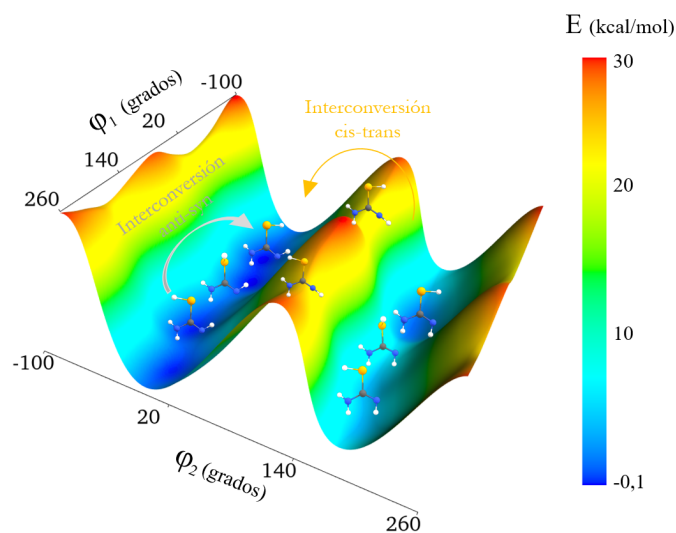


Figura 4.4: Superficie de energía potencial para el sistema de la tiourea variando los diedros ϕ_1 , H(7)-S(4)-C(2)-N(3), y ϕ_2 , H(8)-N(3)-C(2)-S(4) y optimizando los grados de libertad restantes. La energía se expresa en kcal/mol y los diedros en grados.

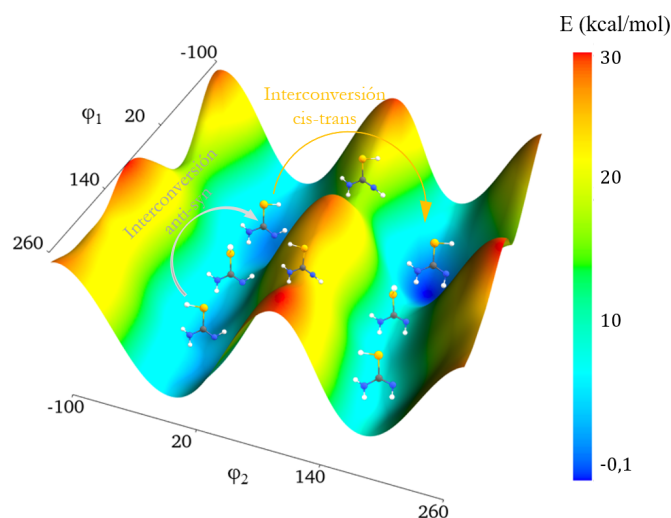


Figura 4.5: Superficie de energía potencial para el sistema de la urea variando los diedros (en grados) ϕ_1 , H(7)-O(4)-C(2)-N(3), y ϕ_2 , H(8)-N(3)-C(2)-O(4) y optimizando los grados de libertad restantes.

4.2.2. Constantes de velocidad

A continuación, se calcularon las funciones de partición de reactivos, estados de transición y productos, el camino de mínima energía correspondiente a cada reacción, frecuencias vibracionales y el potencial vibracional adiabático del estado fundamental, V_a^G . Además, se obtuvieron los coeficientes variacional y de transmisión aplicando la aproximación SCT (Tabla 4.2).

Analizando los coeficientes variacionales obtenidos para las reacciones de tautomerización (Tabla 4.2 y Figura 4.6 (a)), se concluye que para la urea los efectos variacionales son muy significativos (coeficiente de $4,7 \cdot 10^{-3}$ a 10 K), indicativo de que el recruzamiento es importante. También son notables para la tiourea y la selenourea, aunque dos órdenes de magnitud inferiores a 10 K. En la Figura 4.6 (a) se advierte que, a medida que aumenta la temperatura, las correcciones variacionales disminuyen dado que los coeficientes son más próximos a la unidad. Esto se debe a que los modos que más cambian a lo largo del MEP son los de alta frecuencia y ello influye en la energía del punto cero y, por tanto, en el potencial vibracional adiabático, responsable de las correcciones variacionales a bajas temperaturas.

La relevancia de las correcciones variacionales en cada reacción también se puede deducir analizando las Tablas A.1, A.2 y A.3 (Anexo 4.2.6), mediante la comparación del valor del potencial vibracional adiabático en el estado de transición, $V_a^{\ddagger G}$, y su máximo, V_a^{AG} . Estas correcciones son especialmente notables para las reacciones de tautomerización, donde se observan diferencias de aproximadamente 0,1 kcal/mol entre $V_a^{\ddagger G}$ y V_a^{AG} . En ellas, el máximo del potencial vibracional adiabático se encuentra a una distancia del estado de transición de +0,02 Bohr (urea), +0,01 Bohr (tiourea) y +0,01 Bohr (selenourea), donde el signo positivo indica un desplazamiento hacia productos.

Tabla 4.2: Coeficiente variacional, Γ^{CVT} , y coeficiente de transmisión calculado mediante la aproximación SCT, $\kappa^{\text{CVT/SCT}}$, en las reacciones de tautomerización de la urea, tiourea y selenourea a 10, 100 y 300 K.

T (K)	Γ^{CVT}			$\kappa^{\text{CVT/SCT}}$		
	Urea	Tiourea	Selenourea	Urea	Tiourea	Selenourea
10	$4,66 \cdot 10^{-3}$	$2,62 \cdot 10^{-1}$	$5,06 \cdot 10^{-1}$	$8,90 \cdot 10^{595}$	$6,95 \cdot 10^{460}$	$4,60 \cdot 10^{431}$
100	$5,36 \cdot 10^{-1}$	$8,66 \cdot 10^{-1}$	$9,33 \cdot 10^{-1}$	$7,11 \cdot 10^{42}$	$2,10 \cdot 10^{31}$	$2,35 \cdot 10^{28}$
300	$6,26 \cdot 10^{-1}$	$9,13 \cdot 10^{-1}$	$9,64 \cdot 10^{-1}$	$1,96 \cdot 10^4$	$3,74 \cdot 10^2$	$1,29 \cdot 10^2$

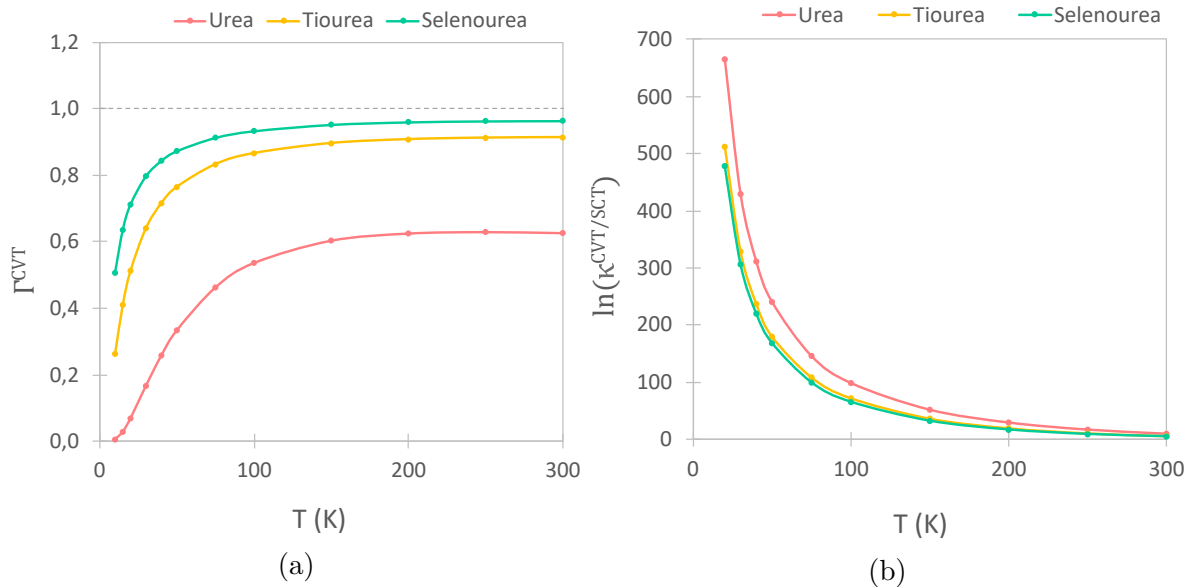


Figura 4.6: Representación (a) del coeficiente variacional, Γ^{CVT} , y (b) del logaritmo natural del coeficiente de transmisión, $\kappa^{\text{CVT/SCT}}$, frente a la temperatura, en K, para las reacciones de tautomerización de la urea (rosa), tiourea (amarillo) y selenourea (verde).

Los coeficientes de transmisión SCT para las reacciones de tautomerización se agrupan en la Tabla 4.2 y se representan en la Figura 4.6 (b). De estos resultados cabe destacar la relevancia del túnel en los tres sistemas, acelerando la reacción en más de cuatrocientos órdenes de magnitud a 10 K. De esta comparación destaca la mayor contribución del túnel a la tautomerización de la urea (a 10 K más de cien órdenes de magnitud superior a la tiourea y selenourea), pero, a pesar de ello, el proceso es dos órdenes de magnitud más lento que para la tiourea o la selenourea. En la Figura 4.6 (b), se observa la disminución notable del coeficiente de transmisión con la temperatura, dado que la contribución clásica gana importancia frente al túnel. Sin embargo, incluso a temperaturas de 300 K, el efecto túnel representa una contribución a la constante de velocidad del proceso superior al 99,99%.

La comparación entre las teorías TST y CVT ilustra la importancia del efecto túnel, tal y como se muestra en la Tabla 4.3. Al aumentar la temperatura, la contribución del túnel disminuye, sin embargo, a 300 K todavía hay una diferencia de dos órdenes de magnitud entre los resultados TST y CVT/SCT, exponente de que el túnel todavía contribuye de

forma muy notable a temperatura ambiente. También es interesante mencionar que en los resultados CVT/ZCT, las constantes calculadas entre 10 y 100 K son dos órdenes de magnitud inferiores a las calculadas mediante SCT. Esto pone de manifiesto que esta aproximación no es adecuada para calcular la probabilidad de túnel en estas reacciones, debido a que lo subestima. Esto se debe a que en el método ZCT se aproxima el camino de túnel por el MEP incluyendo la aproximación adiabática, pero sin incluir el acoplamiento entre la coordenada de reacción y los otros grados de libertad.

Tabla 4.3: Constantes de velocidad de las reacciones de tautomerización en la urea, tiourea y selenourea, en s^{-1} , calculadas mediante TST y CVT/SCT.

T (K)	Urea		Tiourea		Selenourea	
	TST	CVT/SCT	TST	CVT/SCT	TST	CVT/SCT
10	$1,31 \cdot 10^{-600}$	$5,44 \cdot 10^{-7}$	$2,91 \cdot 10^{-465}$	$5,30 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-436}$	$3,91 \cdot 10^{-5}$
100	$2,02 \cdot 10^{-49}$	$7,68 \cdot 10^{-7}$	$5,25 \cdot 10^{-36}$	$9,56 \cdot 10^{-5}$	$3,61 \cdot 10^{-33}$	$7,93 \cdot 10^{-5}$
300	$6,00 \cdot 10^{-8}$	$7,38 \cdot 10^{-4}$	$6,87 \cdot 10^{-4}$	$2,35 \cdot 10^{-1}$	$3,65 \cdot 10^{-3}$	$4,54 \cdot 10^{-1}$

Las constantes de velocidad CVT/SCT para las reacciones de interconversión en la urea, tiourea y selenourea se presentan en las Tablas A.4, A.5 y A.6 (incluidas en el Anexo A.1). En los tres casos se confirma la rapidez de la interconversión anti-syn: para la urea a 10 K se obtienen constantes de $1,4 \cdot 10^{11} s^{-1}$ (R2) y $5,9 \cdot 10^7 s^{-1}$ (R5), mientras que para la tiourea los valores calculados son de $1,8 \cdot 10^5 s^{-1}$ (R2) y $9,1 \cdot 10^7 s^{-1}$ (R5), reacciones más lentas para la selenourea ($1,6 \cdot 10^{-1} s^{-1}$ y $5,9 \cdot 10^3 s^{-1}$). Por tanto, las formas anti se transforman rápidamente en los isómeros syn, de modo que las reacciones más importantes del proceso son la tautomerización R1 y la interconversión cis-trans R4, que se discutirán en mayor detalle.

Analizando las constantes de velocidad obtenidas para la urea (Tabla A.4 y Figuras A.4a y A.4b) se observa que la interconversión cis-trans R4 ($1,4 \cdot 10^{-4} s^{-1}$) es tres órdenes de magnitud más rápida que la tautomerización ($5,4 \cdot 10^{-7} s^{-1}$). La reacción de tautomerización R1 presenta una barrera más alta (31,6 kcal/mol frente a 20,3 kcal/mol) pero más delgada (3,18 Bohr frente a 3,50 Bohr). La menor anchura de la barrera de R1 provoca que la contribución del efecto túnel sea muy superior en este caso, como manifiestan los coeficientes de transmisión: $\kappa_{R1} = 8,9 \cdot 10^{595}$ y $\kappa_{R4} = 3,6 \cdot 10^{342}$. Sin embargo, dicha diferencia no es suficiente para compensar la elevada barrera de R1, como se confirma considerando las constantes de velocidad CVT: $k_{R1} = 6,1 \cdot 10^{-603} s^{-1}$ y $k_{R4} = 4,5 \cdot 10^{-349} s^{-1}$.

A diferencia, para la tiourea (Tabla A.5 y Figuras A.4c y A.4d) a 10 K la reacción de tautomerización ($5,3 \cdot 10^{-5} s^{-1}$) es más rápida que la interconversión cis-trans ($4,3 \cdot 10^{-8} s^{-1}$), a pesar de que esta última presenta una barrera energética inferior (20,0 kcal/mol frente a 23,6 kcal/mol). Sin embargo, la barrera de R4 es más ancha (3,32 Bohr y 3,51 Bohr). Al igual que en la urea, la barrera alta y delgada (R1) presenta mayor contribución del efecto túnel: $\kappa_{R1} = 6,6 \cdot 10^{460}$ y $\kappa_{R4} = 4,8 \cdot 10^{383}$. Sin embargo, en este caso, la mayor contribución del túnel es suficiente para compensar la diferencia entre sus constantes CVT: $k_{R1} = 7,6 \cdot 10^{-466} s^{-1}$ y $k_{R4} = 8,9 \cdot 10^{-392} s^{-1}$. Por tanto, se manifiesta la

importancia de la anchura de la barrera, provocando que la reacción con la barrera más alta pero más delgada (R1) sea tres órdenes de magnitud más rápida que la reacción con barrera más baja pero más ancha (R4).

En relación a la selenourea (Tabla A.6 y Figuras A.4e y A.4f) también se observa la mayor rapidez de la tautomerización ($3,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) frente a la interconversión del doble enlace cis-trans ($2,6 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$). De nuevo, la interconversión cis-trans R4 presenta una barrera inferior a la tautomerización (21,5 kcal/mol y 19,0 kcal/mol). Además, la barrera de R4 también es más estrecha (3,49 Bohr y 3,39 Bohr). Por tanto, ambos factores favorecen el túnel en la reacción R4. Sin embargo, esto no es lo que observamos al comparar los coeficientes de transmisión ($\kappa_{R1} = 4,6 \cdot 10^{431}$ y $\kappa_{R4} = 2,3 \cdot 10^{366}$). Lo anterior se justifica si consideramos que la anchura y la altura son adecuados para barreras rectangulares pero en otras situaciones, es necesario considerar la forma completa de la barrera, dado que lo que determina la integral de acción (y en consecuencia la probabilidad de túnel) es el área bajo la curva (véase la Ecuación (3.21)).

En lo relativo a la tautomerización, la urea presenta una constante de velocidad dos órdenes de magnitud inferior ($5,4 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ a 10 K) que la tiourea ($5,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) o la selenourea ($3,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), debido a la elevada altura de la barrera (31,6 kcal/mol frente a 23,6 kcal/mol (tiourea) y 21,5 kcal/mol (selenourea)).

Con respecto a la comparación con los resultados experimentales, en la tiourea el valor calculado (R1: $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) es diez veces más rápido que el experimental ($5,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$), frente al factor de dos que se obtiene para la selenourea (valor calculado: $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y valor experimental: $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). La concordancia entre los resultados experimentales y computacionales es adecuada, aunque las constantes calculadas son ligeramente más rápidas que las experimentales, especialmente para la tiourea.

A diferencia de lo que ocurre a temperaturas bajas en la tiourea y selenourea, a 300 K la reacción de interconversión cis-trans R4 es más rápida que la tautomerización R1 (tiourea: $2,35 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ (R1) y $8,43 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ (R4); selenourea: $4,54 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ (R1) y $2,58 \text{ s}^{-1}$ (R4)). Lo anterior se debe a la menor contribución del túnel a altas temperaturas, como manifiestan los factores de transmisión a 300 K para la tiourea ($\kappa_{R1} = 3,7 \cdot 10^2$ y $\kappa_{R4} = 3,0$) y selenourea ($\kappa_{R1} = 1,3 \cdot 10^2$ y $\kappa_{R4} = 2,5$) frente a 10 K (tiourea: $\kappa_{R1} = 7,0 \cdot 10^{460}$ y $\kappa_{R4} = 4,8 \cdot 10^{383}$; selenourea: $\kappa_{R1} = 4,6 \cdot 10^{431}$ y $\kappa_{R4} = 2,3 \cdot 10^{366}$). Por tanto, en estos casos domina la altura de la barrera, que es menor para la interconversión R4. Esto causa que los dos isómeros (syn-cis y syn-trans) se transformen en el tautómero más estable (tiourea/selenourea).

4.2.3. Dependencia con la temperatura

Una forma de estudiar la contribución del efecto túnel a la velocidad de una reacción es analizando la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura. Con este objetivo se representó el logaritmo de la constante de velocidad frente al inverso de la temperatura (gráfico de Arrhenius) para las reacciones de tautomerización (Figura 4.7a). Puede observarse que a bajas temperaturas, aproximadamente entre 10 K y 100 K, la constante de velocidad es independiente de la temperatura, característico de condiciones

en las que todas las moléculas se encuentran en el estado vibracional fundamental y el túnel ocurre desde este estado, como indica la Figura 4.8. También aparece una región de túnel activado (aproximadamente entre 100 y 300 K), donde la curvatura de la gráfica es notable y el túnel ocurre desde estados vibracionales superiores. En la Figura 4.7b se representa la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura para las reacciones estudiadas en la tiourea, donde también se observan las regiones mencionadas.

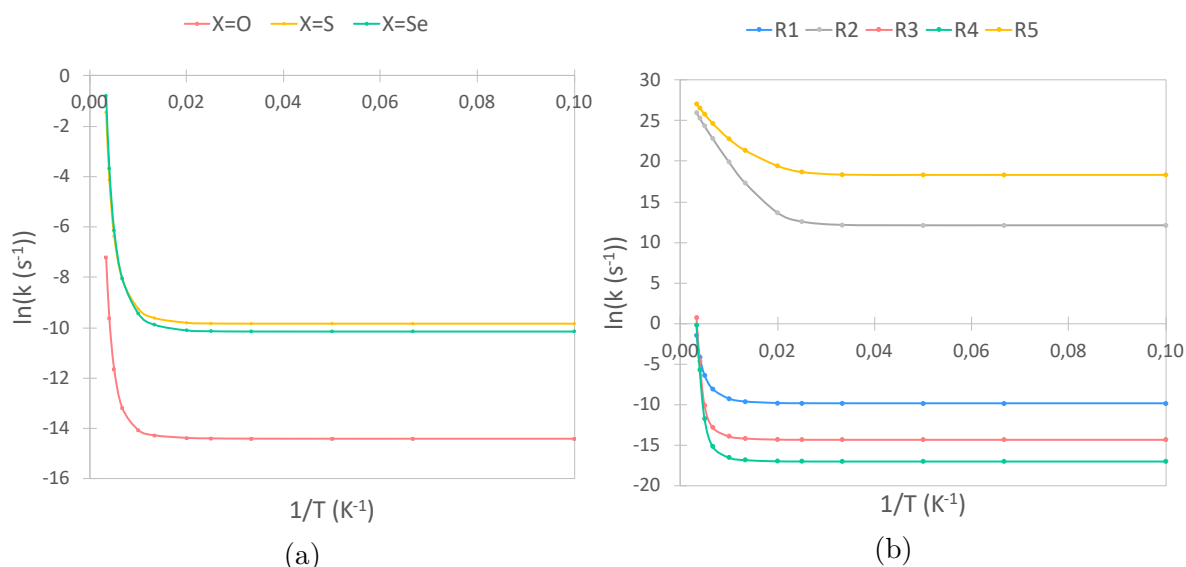


Figura 4.7: Representación del logaritmo de la constante de velocidad, en s^{-1} , frente al inverso de la temperatura, en K, para: (a) la reacción de tautomerización en la urea (rosa), tiourea (amarillo) y selenourea (verde) y (b) para las reacciones de la tiourea: tautomerización (R1: azul), interconversión anti-syn (R2: gris y R5: amarillo) e interconversión cis-trans (R3: rosa y R4: verde).

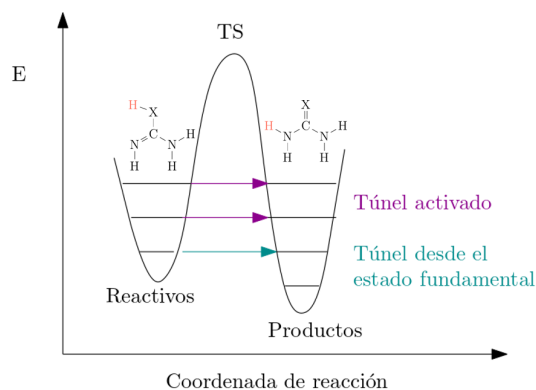


Figura 4.8: Representación del túnel desde el estado fundamental y desde estados vibracionales excitados (túnel activado).

Un parámetro adecuado para estimar la importancia del túnel en una reacción es la temperatura de cruce, T_c , que indica de forma aproximada la temperatura a la que el túnel y la reacción clásica son igual de importantes. Esta temperatura puede calcularse mediante la Ecuación 4.1[37]:

$$T_c = \frac{\hbar|\omega^\ddagger|}{2\pi k_B} \quad (4.1)$$

donde ω^\ddagger es la frecuencia angular asociada a la coordenada de reacción en el estado de transición.

Aplicando esta ecuación para las reacciones de tautomerización obtenemos: $T_{c,O} = 453,9$ K, $T_{c,S} = 395,6$ K y $T_{c,Se} = 374,0$ K. Nótese la magnitud de las temperaturas anteriores: incluso a altas temperaturas la contribución del túnel es igual de importante que la contribución clásica. Lo anterior se explica considerando la magnitud de la altura de la barrera asociada a la tautomerización, y es indicativo de la función clave del efecto túnel en esta reacción. De forma similar, para las reacciones de interconversión de la tiourea se obtiene: $T_{c,R2} = 55,1$ K, $T_{c,R3} = 230,2$ K, $T_{c,R4} = 227,2$ K y $T_{c,R5} = 48,4$ K. Es notable la diferencia en la magnitud de la temperatura de cruce entre las reacciones de interconversión anti-syn y las reacciones de interconversión cis-trans y tautomerización. Esta diferencia también se manifiesta en la Figura 4.7b, ya que la región plana es más extensa para la tautomerización y la interconversión cis-trans. La observación anterior se justifica considerando la magnitud de la barrera asociada a la interconversión anti-syn (aproximadamente 2 kcal/mol), de forma que a temperaturas bajas la energía térmica disponible es suficiente para que la reacción transcurra de forma clásica. La región clásica comienza a temperaturas de 100 K (R2) y 97 K (R5), como se observa en la Figura 4.7b.

En base a la temperatura de cruce pueden establecerse cuatro regiones de túnel [38]: región clásica ($T > 2T_c$), región de túnel escaso ($T_c < T < 2T_c$), región de túnel moderado ($T_c/2 < T < T_c$) y región de túnel intenso ($T < T_c/2$). Por tanto, la región de túnel intenso para la tautomerización ocurre a temperaturas inferiores a 227 K (urea), 198 K (tiourea) y 187 K (selenourea), mientras que la región clásica se establece para temperaturas superiores a 908 K (urea), 791 K (tiourea) y 748 K (selenourea). Estas regiones se presentan en la Tabla 4.4. De los resultados anteriores cabe destacar que la región clásica comienza a temperaturas muy altas, es decir, el efecto túnel en la tautomerización es significativo hasta temperaturas tan altas como 750-900 K. También es notable la elevada temperatura a la que finaliza la región de túnel intenso, en torno a 200 K, confirmando, una vez más, el papel esencial del túnel en las reacciones de tautomerización.

Tabla 4.4: Temperaturas, en K, que determinan las regiones de túnel en la reacción de tautomerización de la urea, tiourea y selenourea.

Región	Urea	Tiourea	Selenourea
Túnel intenso	$T < 227$ K	$T < 198$ K	$T < 187$ K
Túnel moderado	227-454 K	198-396 K	187-374 K
Túnel escaso	454-908 K	396-91 K	374-748 K
Clásica	$T > 908$ K	$T > 791$ K	$T > 748$ K

4.2.4. Evolución temporal

Con la finalidad de estudiar la evolución temporal del sistema, se simuló el proceso mediante el método de Monte Carlo cinético (KMC, Kinetic Monte Carlo) [39] en un volumen de 1 ml y con una población inicial de 10^6 moléculas del isómero syn-trans y 10^6 moléculas del isómero syn-cis.

El método KMC se basa en asumir que para cada una de las reacciones elementales, R_i , existe una función, denominada función de propensión, $a_i(x)$, de forma que $a_i(x)dt$ representa la probabilidad a tiempo t de que la reacción R_i ocurra en un volumen V y en un intervalo de tiempo infinitesimal $[t, t + dt]$. En esta notación x representa el conjunto x_k , donde x_k es la población de moléculas (o átomos) de la especie S_k .

Con respecto a los resultados obtenidos para la urea a 10 K (Figura A.5a), el isómero syn-cis desaparece más rápidamente que syn-trans, transformándose en este último. Lo anterior concuerda con los valores de las constantes de velocidad, puesto que para la urea la interconversión cis-trans R4 ($1,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) es más rápida que la tautomerización ($5,4 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$). Además, se observa la posterior desaparición de ambos isómeros para dar lugar a la urea. A diferencia, para la tiourea, la Figura A.5c muestra la rápida desaparición a 10 K del isómero syn-trans y la simultánea aparición de la tiourea, mientras que el isómero syn-cis permanece sin reaccionar, en concordancia con los datos experimentales. Una evolución similar se obtiene para la selenourea, Figura A.5e. Cabe destacar que mientras que en la urea se requieren aproximadamente 16 días para obtener 10^6 moléculas de urea, en la tiourea se requieren del orden de 20 h.

A 300 K, el mecanismo se modifica (Figura A.5d) de tal forma que para la tiourea el isómero syn-trans se transforma rápidamente en syn-cis y más lentamente en la tiourea. Seguidamente, syn-cis se convierte en tiourea (a través de syn-trans). Es destacable la distinta escala temporal con respecto al proceso a 10 K: todo el proceso transcurre en 8 minutos. En cambio, en la urea el mecanismo es diferente: el isómero syn-cis se convierte en syn-trans (transcurriendo en 0,2 segundos) y, a continuación, syn-trans se transforma en urea, como ilustra la Figura A.5b.

4.2.5. Efecto isotópico cinético

La segunda forma de comprobar la contribución del túnel en una reacción es mediante el efecto isotópico cinético. Para ello, se modelizaron los sistemas sustituyendo por deuterio los átomos de hidrógeno implicados de forma directa e indirecta en las reacciones estudiadas y se calculó la constante de velocidad a varias temperaturas. Calculando el cociente entre las constantes de velocidad para la reacción con hidrógeno y con deuterio, se obtiene el efecto isotópico cinético primario (cuando el átomo sustituido interviene de forma directa en la reacción) y secundario (cuando interviene de forma indirecta). Para las reacciones de tautomerización de la urea, tiourea y selenourea, este parámetro se incluye en la Tabla 4.5. Adicionalmente, para la tiourea se analizaron las sustituciones isotópicas en la reacción de interconversión anti-syn (Tabla A.7) y la interconversión cis-trans (Tabla A.8).

Los resultados del KIE primario en la reacción de tautomerización (Tabla 4.5) confirman la notable contribución del túnel a la reacción y la relevancia de la masa que se transfiere sobre el efecto túnel, ya que entre 10 K y 100 K la reacción con hidrógeno procede más de un millón de veces más rápido. A partir de 100 K se observa la disminución gradual de este parámetro a medida que aumenta la temperatura, debido a que el efecto túnel pierde importancia frente a la contribución térmica. La Figura 4.9 ilustra la zona

Tabla 4.5: Efecto isotópico cinético primario en la reacción de tautomerización de la urea, tiourea y selenourea.

T (K)	Urea	Tiourea	Selenourea
10	$1,22 \cdot 10^7$	$2,90 \cdot 10^6$	$9,60 \cdot 10^5$
100	$8,87 \cdot 10^6$	$1,88 \cdot 10^6$	$9,60 \cdot 10^5$
300	$1,38 \cdot 10^3$	$1,02 \cdot 10^2$	$4,41 \cdot 10^1$

de túnel intenso (región plana entre 10 K y 100 K) y la zona de túnel activado (región entre 100 K y 300 K). En la figura mencionada también se observa la mayor magnitud del efecto isotópico cinético primario en la urea, aproximadamente un orden de magnitud superior a la tiourea y a la selenourea en la región de bajas temperaturas. Lo anterior es indicativo de la mayor contribución del efecto túnel a la tautomerización de la urea.

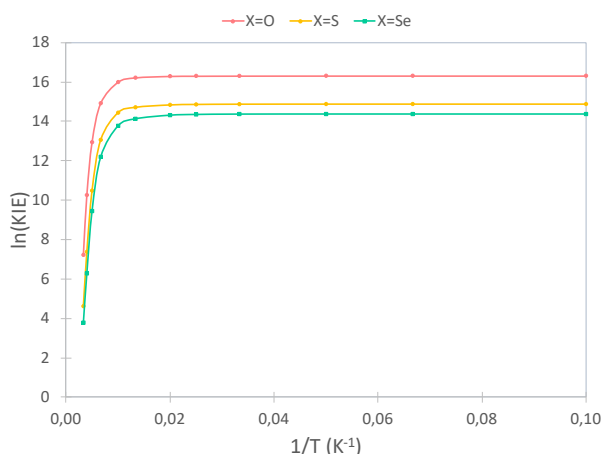


Figura 4.9: Logaritmo neperiano del efecto isotópico cinético primario frente al inverso de la temperatura, en K, de las reacciones de tautomerización de la urea (rosa), tiourea (amarillo) y selenourea (verde).

A altas temperaturas, en la región clásica donde el túnel no es un factor significativo, la dependencia de la constante de velocidad con la masa proviene de la mayor energía del punto cero del enlace X-H frente a X-D en reactivos. La diferencia en las ZPEs en el estado de transición es generalmente muy pequeña debido a la rotura parcial del enlace X-H/D donde X representa el átomo enlazado al hidrógeno (en este caso: X= O, S, Se). La diferencia en la energía del punto cero proviene de la mayor frecuencia vibracional del enlace X-H ($\omega_{X-H} \approx \sqrt{2} \omega_{X-D}$), que a su vez se origina en la diferencia de masas ($\mu_{X-D} \approx 2 \mu_{X-H}$). En consecuencia, y tal y como ilustra la Figura 4.10 (a), la reacción del isótopo deuterado requiere mayor energía para alcanzar el estado de transición. Por tanto, la constante de velocidad para dicha reacción es inferior a la correspondiente con hidrógeno, provocando que el efecto isotópico cinético supere la unidad ($1 < \text{KIE} < 10$).

Esto contrasta con el KIE secundario, generalmente muy próximo a la unidad dado que el átomo sustituido no participa de forma directa en la reacción, y por tanto, el

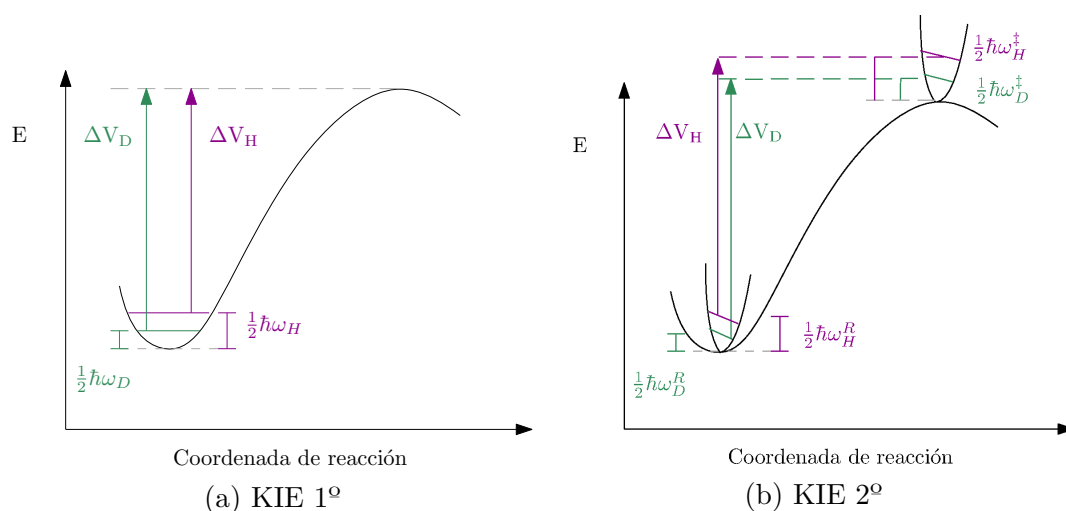


Figura 4.10: Figura ejemplificando la diferencia en energía del punto cero entre dos isótopos donde la sustitución se realiza en el átomo que interviene de forma: (a) directa y (b) indirecta en la reacción y el consecuente efecto en la altura de la barrera.

modo vibracional asociado no se encuentra debilitado en el estado de transición, como indica la Figura 4.10 (b). Efectivamente, el efecto isotópico secundario para la reacción de tautomerización de la tiourea, en el intervalo 10-50 K, es de 2,1 y disminuye a 1,5 a 300 K, confirmando que presenta un valor próximo a la unidad y una débil dependencia con la temperatura. Análogamente, la reacción de interconversión cis-trans R4 presenta KIEs secundarios de 1,2 a 10 K y 1,0 a 300 K. Un comportamiento similar se observa en la reacción de interconversión anti-syn R2 (10 K: 1,1 y 300 K: 1,0) y en la interconversión cis-trans R3 (10 K: 1,5 y 300 K: 1,1), como demuestran los datos de las Tablas A.7 y A.8.

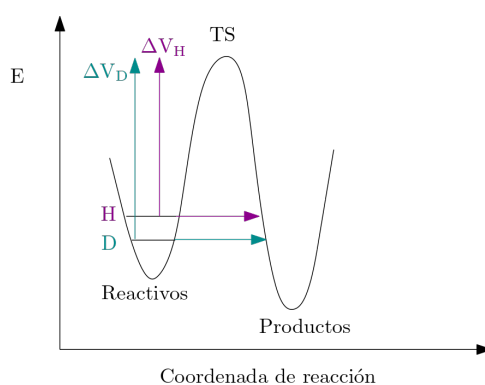


Figura 4.11: Figura ejemplificando la diferencia en la velocidad de una reacción por la sustitución isotópica del átomo implicado de modo directo en la reacción. Nótese la menor anchura y altura para el isótopo ligero (H).

En cambio, a bajas temperaturas, cuando la velocidad de la reacción está controlada por el efecto túnel, la masa tiene un mayor impacto en la constante de velocidad. En primer lugar, la masa del átomo que se transfiere es un factor esencial que determina la importancia del túnel en una reacción (véanse las Ecuaciones del Capítulo 4). En segundo lugar, la anchura y la altura del potencial vibracional adiabático son inferiores

para el isótopo ligero debido a la mayor energía del punto cero de reactivos, como muestra la Figura 4.11, lo que incrementa el efecto túnel en el isótopo ligero frente al pesado, pudiendo alcanzarse KIEs de varios órdenes de magnitud ($\text{KIE} \gg 10$). Lo anterior se sintetiza en la siguiente ecuación:

$$\text{KIE} = \frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = \frac{\kappa_{\text{H}} \Gamma_{\text{H}} \frac{Q_{\text{H}}^{\ddagger}(\text{T})}{\Phi_{\text{H}}^{\text{R}}(\text{T})} e^{-\beta(V_{\text{H}}^{\ddagger} - V_{\text{H}}^{\text{R}})}}{\kappa_{\text{D}} \Gamma_{\text{D}} \frac{Q_{\text{D}}^{\ddagger}(\text{T})}{\Phi_{\text{D}}^{\text{R}}(\text{T})} e^{-\beta(V_{\text{D}}^{\ddagger} - V_{\text{D}}^{\text{R}})}} \approx \frac{\kappa_{\text{H}}}{\kappa_{\text{D}}} e^{\beta(\Delta\text{ZPE}_{\text{H}} - \Delta\text{ZPE}_{\text{D}})} \approx \frac{\kappa_{\text{H}}}{\kappa_{\text{D}}} e^{\beta \frac{1}{2} \hbar (\omega_{\text{H}}^{\text{R}} - \omega_{\text{D}}^{\text{R}})} \quad (4.2)$$

donde V^{\ddagger} es el potencial en el estado de transición, V^{R} en reactivos, ΔZPE es la diferencia en la energía del punto cero entre el estado de transición y reactivos y ω^{R} es la frecuencia angular asociada a la coordenada de reacción en reactivos.

En general, el KIE primario está dominado por la diferencia en la energía del punto cero y por el cociente de los coeficientes de transmisión (puede despreciarse el cociente de los coeficientes variacionales y de las funciones de partición, que también varían con la masa). Además, dado que en el estado de transición el enlace está debilitado, la diferencia en la ZPE entre el hidrógeno y deuterio es pequeña y generalmente puede despreciarse. Así, a temperaturas bajas (región de túnel intenso), la principal contribución al KIE proviene del cociente entre los coeficientes de transmisión para el hidrógeno, κ_{H} , y el deuterio, κ_{D} , mientras que a temperaturas altas (en la región clásica) este cociente se aproxima a la unidad y la principal contribución proviene de la diferencia en las ZPE del isótopo ligero y pesado.

En las Figuras 4.9 y 4.12 (a) se representa el logaritmo del KIE primario frente al inverso de la temperatura. En ellas se observa que a partir de la temperatura $T_c/2$, donde comienza la región de túnel moderado, la dependencia con la masa disminuye y en consecuencia, disminuye también el efecto isotópico cinético.

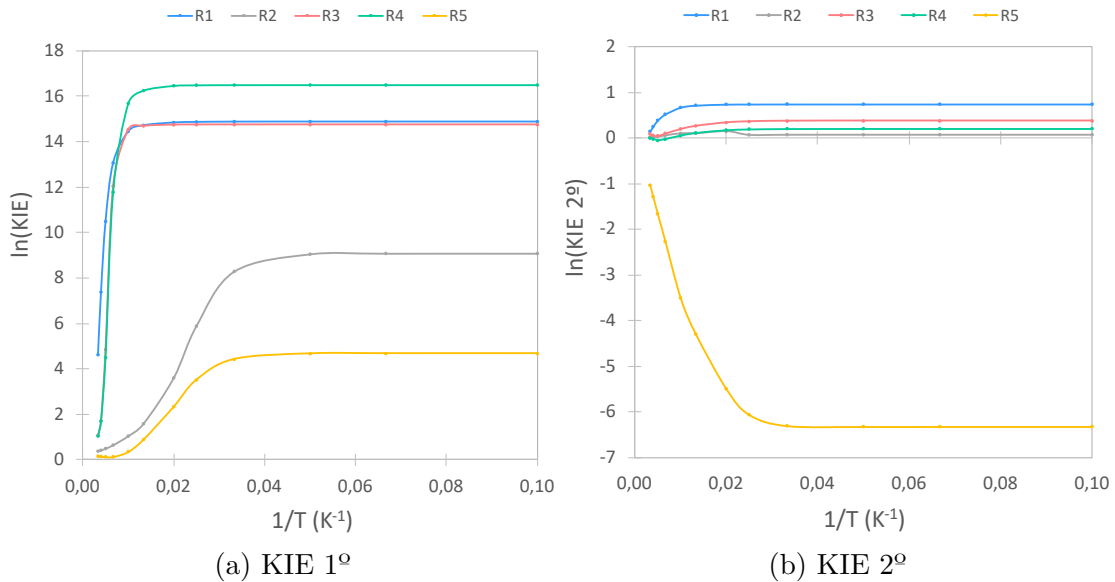


Figura 4.12: Logaritmo del efecto isotópico cinético (a) primario y (b) secundario frente al inverso de la temperatura, en K, de las reacciones de tautomerización (R1), interconversión cis-trans (R3 y R4) e interconversión anti-syn (R2 y R5) de la tiourea.

También se obtuvieron los efectos isotópicos cinéticos primarios y secundarios de las

reacciones de interconversión anti-syn (Tabla A.7, Anexo A.3) e interconversión cis-trans de la tiourea (Tabla A.8, Anexo A.3). En la Figura 4.12 (a) se presentan los KIEs primarios de estas reacciones, donde destaca la magnitud de este efecto en la tautomerización y en la interconversión cis-trans frente a las anti-syn (reacciones cuya barrera es pequeña y el túnel tiene un menor impacto). Como se observa en la Figura 4.12 (b), los KIEs secundarios son muy inferiores a los primarios y generalmente muy próximos a la unidad dado que la masa transferida por túnel no se ve afectada y los modos vibracionales implicados no están debilitados en el estado de transición. Ello conlleva a que las diferencias en la energía del punto cero entre reactivos y el TS se compensen, como ilustra la Figura 4.10 (b). Además, los KIEs secundarios son prácticamente independientes de la temperatura, debido a que el átomo sustituido es distinto al transferido mediante túnel y, por tanto, no se observa el comportamiento característico de KIEs muy altos a bajas temperaturas (región de túnel intenso) y su disminución al incrementar la temperatura en la región de túnel moderado y escaso.

También puede ocurrir que este parámetro adquiera valores inferiores a la unidad, como de hecho ocurre en la reacción de interconversión anti-syn, caso en el que sí se observa dependencia con la temperatura (R5 en la Figura 4.12 (b)). Lo anterior se debe que los modos de frecuencias altas presentan mayores valores en el estado de transición que en reactivos. Por ejemplo, la tensión antisimétrica NH_2 : $\omega^{\text{R}} = 3806 \text{ cm}^{-1}$ y $\omega^{\ddagger} = 3866 \text{ cm}^{-1}$ y la tensión N(3)-H: $\omega^{\text{R}} = 3675 \text{ cm}^{-1}$ y $\omega^{\ddagger} = 3712 \text{ cm}^{-1}$.

4.2.6. Trabajo futuro

Con vista al futuro, una forma de mejorar los resultados previos sería usando un nivel de cálculo más exacto para la obtención de reactivos, productos y estados de transición y también para el cálculo el MEP. De este modo, los cálculos de estructura electrónica serían más exactos, así como los realizados a lo largo del MEP. Asimismo, sería interesante aplicar las aproximaciones LCT y LAT para calcular otros caminos posibles de túnel. Esto es especialmente relevante a muy bajas temperaturas y en el caso de barreras altas, ya que las moléculas se encuentran en el estado fundamental y la distancia que las separa de productos es notable. Por tanto, calcular la probabilidad a lo largo del camino de túnel óptimo puede suponer una mejora considerable.

Conclusiones

En conclusión, el efecto túnel tiene consecuencias muy relevantes en muchas reacciones químicas y es preciso incluir esta contribución en los cálculos de las constantes de velocidad de las reacciones. En concreto, se confirmó el papel esencial de este fenómeno en las reacciones de tautomerización de la urea, tiourea y selenourea, en las que el efecto túnel controla el proceso a temperaturas bajas e incluso contribuye más de un 99 % a temperatura ambiente.

Se modelizaron las cinco reacciones implicadas en el proceso y se concluyó que, en los tres sistemas, las formas anti se transforman rápidamente a las más estables formas syn, debido a la pequeña barrera energética asociada al proceso. Esto justifica que en el experimento solo se detecten las formas syn. En consecuencia, los principales procesos a considerar son la interconversión cis-trans R4 y la tautomerización. La comparación de ambos procesos permitió demostrar que la contribución del túnel está estrechamente relacionada con la forma de la barrera energética, y no solo con su anchura y altura.

El papel esencial del túnel en estas reacciones se comprobó de varias formas. En primer lugar, se calcularon los coeficientes de transmisión aplicando la aproximación SCT, obteniendo valores a 10 K del orden de 10^{595} (urea), 10^{460} (tiourea) y 10^{431} (selenourea). Esto significa que el efecto túnel acelera la tautomerización en más de cuatrocientos órdenes de magnitud a 10 K. En segundo lugar, se estudió la dependencia térmica de las constantes de velocidad y se confirmó que, entre 10 K y aproximadamente 200 K, la velocidad de la tautomerización es independiente de la temperatura. Por último, se calcularon los efectos isotópicos cinéticos y se comprobó que, entre 10 y 100 K, la reacción con hidrógeno procede más de un millón de veces más rápido que con deuterio. Las tres observaciones anteriores muestran claras evidencias de la importante contribución del efecto túnel a la tautomerización y a la interconversión cis-trans.

En relación a las constantes de tautomerización, se obtuvo una concordancia adecuada entre los resultados computacionales ($5,3 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ y $3,9 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$, para la tiourea y selenourea, respectivamente) y los experimentales ($5,3 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$ y $1,7 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$). Sin embargo, las constantes calculadas son más rápidas que las experimentales, especialmente para la tiourea. Esto podría mejorarse empleando un nivel de cálculo más exacto. Asimismo, la simulación KMC a 10 K confirmó la permanencia en el tiempo del isómero syn-cis en la tiourea y selenourea. Lo anterior se debe a la mayor contribución del túnel a la tautomerización frente a la interconversión cis-trans. De hecho, a 300 K ambos isómeros se transforman rápidamente al tautómero más estable. En cambio, la urea presenta un mecanismo diferente. Debido a la elevada barrera energética de la tautomerización, la interconversión cis-trans es más rápida que la tautomerización incluso a bajas temperaturas. Esto provoca que ambos isómeros se transformen en urea.

Conclusions

In conclusion, tunneling effect has paramount consequences in many chemical reactions and it is necessary to include this contribution in the calculation of rate constants. More precisely, the essential contribution of this phenomenon to the tautomerization of urea, thiourea and selenourea was confirmed. In these reactions, tunneling controls the process at low temperatures and even contributes more than 99% at room temperature.

The five reactions taking place in the system were modelled and we concluded that, in the three systems, anti structures transform rapidly to the more stable syn ones, since the energy barrier for this reaction is very small. This explains why in the experiment only the syn structures are detected. Therefore, the main processes taking place are the tautomerization and cis-trans interconversion R4. Furthermore, comparison of both reactions proved that tunneling contribution is closely related to the energy barrier shape, and not only to its height and width.

The paramount contribution of tunneling to these reactions was studied in different ways. Firstly, transmission coefficients were calculated applying SCT approximation: at 10 K we obtained values around 10^{595} (urea), 10^{460} (thiourea) and 10^{431} (selenourea). This implies that tunneling accelerates the reaction in more than four hundred orders of magnitude at 10 K. Secondly, we studied the thermal dependence of the rate constant and we confirmed that, between 10 K and 200 K, the reaction rate is independent of temperature. Finally, KIEs were calculated, proving that the reaction occurs more than a million times faster for hydrogen than for deuterium. The aforementioned observations proved the important contribution of tunneling to the tautomerization and cis-trans interconversion.

Considering tautomerization rate constants, good agreement between computational results ($5,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ and $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, for thiourea and selenourea, respectively) and experimental ones ($5,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ and $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) was achieved. However, calculated rate constants are faster than experimental ones, especially for thiourea. This could be improved by using a better calculation level.

Finally, KMC simulation for thiourea and selenourea confirmed the experimental observation that at 10 K only syn-trans isomer transforms to the more stable tautomer, while syn-cis remains unchanged. This is due to the higher contribution of tunneling to the tautomerization reaction versus the cis-trans interconversion. In fact, at 300 K both isomers transform rapidly to the more stable tautomer. Instead urea shows a characteristic mechanism. Due to the high energy barrier of tautomerization, cis-trans interconversion is faster than tautomerization even at low temperatures. This causes both isomers to transform to urea.

Conclusións

En conclusión, o efecto túnel ten consecuencias moi relevantes en moitas reaccións químicas e é preciso incluír esta contribución no cálculo das constantes de velocidade das reaccións. En concreto, confirmouse o papel esencial deste fenómeno nas reaccións de tautomerización da urea, tiourea e selenourea, nas que o efecto túnel controla o proceso a temperaturas baixas e incluso contribúe máis dun 99 % a temperatura ambiente.

Modelizáronse as cinco reaccións implicadas no proceso e concluíuse que, nos tres sistemas, as formas anti se transforman rapidamente ás máis estables formas syn, debido á pequena barreira enerxética asociada ao proceso. Isto xustifica que no experimento só se detecten as formas syn. En consecuencia, os principais procesos a considerar son a interconversión cis-trans R4 e a tautomerización. A comparación destas reaccións demostrou que a contribución do túnel ás reaccións está estreitamente relacionado coa forma da barreira enerxética, e non só coa súa anchura e altura.

O papel esencial do túnel nestas reaccións comprobouse de varias formas. En primeiro lugar, calculáronse os coeficientes de transmisión aplicando a aproximación SCT, obtendo valores a 10 K da orde de 10^{595} (urea), 10^{460} (tiourea) e 10^{431} (selenourea). Isto significa que o efecto túnel acelera a reacción en máis de catrocentas ordes de magnitude a 10 K. En segundo lugar, estudouse a dependencia térmica das constantes de velocidade e confirmouse que, entre 10 K e aproximadamente 200 K, a velocidade da tautomerización é independente da temperatura. Por último, calculáronse os efectos isotópicos cinéticos e comprobouse que a reacción con hidróxeno procede máis dun millón de veces máis rápido que con deuterio. As tres observacións anteriores mostran claras evidencias da importante contribución do efecto túnel á tautomerización e á interconversión cis-trans.

En relación ás constantes de tautomerización, obtívose unha concordancia adecuada entre os resultados computacionais ($5,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, para a tiourea e a selenourea, respectivamente) e os experimentais ($5,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Porén, as constantes calculadas son máis rápidas que as experimentais, especialmente para a tiourea. Isto podería mellorarse empregando un método e base de cálculo máis exactos. Por último, a simulación KMC a 10 K confirmou a permanencia no tempo do isómero syn-cis na tiourea e selenourea. O anterior débese á maior contribución do efecto túnel á tautomerización fronte á interconversión cis-trans. De feito, a 300 K os dous isómeros transfórmanse ao tautómero máis estable. En cambio, a urea presenta un mecanismo característico. Debido á elevada barreira enerxética da tautomerización, a interconversión cis-trans é máis rápida que a tautomerización incluso a baixas temperaturas. Isto provoca que os dous isómeros se transformen en urea.

Bibliografía

- [1] Real Academia Española: Diccionario de la lengua española. Disponible en: <https://dle.rae.es>. Versión 23.3 en línea. Consultado: 03/06/2020.
- [2] J. Meisner and J. Kästner. Atom tunneling in chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55(18):5400–5413, 2016.
- [3] S. Hu, S. C. Sharma, A. D. Scouras, A. V. Soudackov, C. A. Marcus Carr, S. Hammes-Schiffer, T. Alber, and J. P. Klinman. Extremely elevated room-temperature kinetic isotope effects quantify the critical role of barrier width in enzymatic C-H activation. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(23):8157–8160, 2014.
- [4] A. Kohen and J. P. Klinman. Hydrogen tunneling in biology. *Chem. Biol.*, 6(7):R191 – R198, 1999.
- [5] V. Stojković and A. Kohen. Enzymatic H transfers: quantum tunneling and coupled motion from kinetic isotope effect studies. *Isr. J. Chem.*, 49(2):163–173, 2009.
- [6] S. de Vries, K. Dörner, M. J.F. Strampiraad, and T. Friedrich. Electron tunneling rates in respiratory complex I are tuned for efficient energy conversion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54(9):2844–2848, 2015.
- [7] G. R. Fleminga, G. D. Scholesb, and Y. Chengc. Quantum effects in biology. *Procedia Chem.*, 3(1):38–57, 2011.
- [8] H. Gray and J. Winkler. Electron tunneling through proteins. *Q. Rev. Biophys.*, 36(3):341–372, 2003.
- [9] S. Andersson, T.P.M. Goumans, and A. Arnaldsson. Tunneling in hydrogen and deuterium atom addition to CO at low temperatures. *Chem. Phys. Lett.*, 513(1):31–36, 2011.
- [10] Y. Oba, N. Watanabe, T. Hama, K. Kuwahata, H. Hidaka, and A. Kouchi. Water formation through a quantum tunneling surface reaction, OH + H₂, at 10K. *ApJ*, 749(1):67, 2012.
- [11] F. Trixler. Quantum tunnelling to the origin and evolution of life. *Curr. Org. Chem.*, 17(16):1758–1770, 2013.
- [12] P. Schreiner, H. Reisenauer, D. Ley, D. Gerbig, C. Wu, and W. Allen. Methylhydroxycarbene: Tunneling control of a chemical reaction. *Science*, 332:1300–1303, 2011.
- [13] P. Zuev and R. S. Sheridan. Tunneling in the C-H insertion of a singlet carbene: tert-butylchlorocarbene. *J. Am. Chem. Soc.*, 116(9):4123–4124, 1994.
- [14] P. Schreiner. Tunneling control of chemical reactions: the third reactivity paradigm. *J. Am. Chem. Soc.*, 139(43):15276–15283, 2017.
- [15] C. Doubleday, R. Armas, D. Walker, C. V. Cosgriff, and E. M. Greer. Heavy atom tunneling calculations in thirteen organic reactions: tunneling contributions are substantial. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56(42):13099–13102, 2017.
- [16] M. Koch, M. Pagan, M. Persson, S. Gawinkowski, J. Waluk, and T. Kumagai. Direct observation of double hydrogen transfer via quantum tunneling in a single porphycene molecule on a Ag(110) surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 139(36):12681–12687, 2017.
- [17] S. Fukuzumi, T. Kobayashi, and T. Suenobu. Unusually large tunneling effect on highly efficient generation of hydrogen and hydrogen isotopes in pH selective decomposition of formic acid catalyzed by a heterodinuclear iridium ruthenium complex in water. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(5):1496–1497, 2010.
- [18] A. F. Dunlop-Brière, M. C. Baird, and P. H. M. Budzelaar. An alkyl-titanium complex which (a) exists in equilibrium between a β -agostic and a lower energy γ -agostic isomer and (b) undergoes hydrogen atom exchange between α -, β - and γ -sites via a combination of conventional β -hydrogen

- elimination-reinsertion and a nonconventional CH bond activation process which involves proton tunneling. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(46):17514–17527, 2013.
- [19] S. H. Bae, X. Li, M. S. Seo, Y. Lee, S. Fukuzumi, and W. Nam. Tunneling controls the reaction pathway in the deformylation of aldehydes by a nonheme iron(III)-hydroperoxo complex: hydrogen atom abstraction versus nucleophilic addition. *J. Am. Chem. Soc.*, 141(19):7675–7679, 2019.
- [20] H. Rostkowska, L. Lapinski, A. Khvorostov, and M. J. Nowak. Proton-transfer processes in thiourea: UV induced thione→thiol reaction and ground state thiol→thione tunneling. *J. Phys. Chem. A*, 107(33):6373–6380, 2003.
- [21] H. Rostkowska, L. Lapinski, A. Khvorostov, and M. J. Nowak. Proton transfer processes in selenourea: UV-induced selenone→selenol photoreaction and ground state selenol→selenone proton tunneling. *Chem. Phys.*, 298(1):223–232, 2004.
- [22] A. Fernández-Ramos, B. A. Ellingson, B. C. Garrett, and D. G. Truhlar. *Variational Transition State Theory with multidimensional tunneling. Reviews in computational chemistry*, chapter 3, pages 125–232. 2007.
- [23] M. J. Frisch et al. Gaussian 16 revision c.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [24] R. Dennington, T. Keith, and J. Millam. GaussView, Version 6.1.1. 2019. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- [25] G. Schaftenaar and J.H. Noordik. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. *J. Comput. Aided Mol. Des.*, 14:123–134, 2000.
- [26] D. Ferro-Costas, D. G. Truhlar, and A. Fernández-Ramos. Pilgrim: A thermal rate constant calculator and a chemical kinetics simulator. *Comput. Phys. Commun.*, 256:107457, 2020.
- [27] D. Ferro-Costas, N. D. S. Cordeiro, D. G. Truhlar, and A. Fernández-Ramos. Q2DTor: A program to treat torsional anharmonicity through coupled pair torsions in flexible molecules. *Comput. Phys. Commun.*, 232:190–205, 2018.
- [28] H. Eyring. The activated complex in chemical reactions. *J. Chem. Phys.*, 3(2):107–115, 1935.
- [29] D. G. Truhlar and B. C. Garrett. Variational transition state theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 35(1):159–189, 1984.
- [30] A. Kuppermann and D. G. Truhlar. Exact tunneling calculations. *J. Am. Chem. Soc.*, 93(8):1840–1851, 1971.
- [31] R. A. Marcus and M. E. Coltrin. A new tunneling path for reactions such as $H+H_2\rightarrow H_2+H$. *J. Chem. Phys.*, 67(6):2609–2613, 1977.
- [32] A. Fernández-Ramos and D. G. Truhlar. Improved algorithm for corner-cutting tunneling calculations. *J. Chem. Phys.*, 114:1491–1496, 2001.
- [33] Y. P. Liu, D. H. Lu, A. Gonzalez-Lafont, D. G. Truhlar, and B. C. Garrett. Direct dynamics calculation of the kinetic isotope effect for an organic hydrogen-transfer reaction, including corner-cutting tunneling in 21 dimensions. *J. Am. Chem. Soc.*, 115(17):7806–7817, 1993.
- [34] B. C. Garrett and D. G. Truhlar. A least-action variational method for calculating multidimensional tunneling probabilities for chemical reactions. *J. Chem. Phys.*, 79(10):4931–4938, 1983.
- [35] R. Meana-Pañeda, D.G. Truhlar, and A. Fernández-Ramos. Least-action tunneling transmission coefficient for polyatomic reactions. *J. Chem. Theory Comput.*, 6(1):6–17, 2010.
- [36] I. M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao, and D. G. Truhlar. Computational thermochemistry: Scale databases and scale factors for vibrational frequencies obtained from electronic model chemistries. *J. Chem. Theory Comput.*, 6(9):2872–2887, 2010.

-
- [37] V. A. Bendetskii, D. E. Makarov, and C. A. Wight. *Chemical dynamics at low temperatures*. Wiley Interscience, 1994.
- [38] R. McWeeny, J. Maruani, Y. G. Smeyers, and S. Wilson. *Quantum systems in chemistry and physics. Trends in methods and applications*. Springer, 1997.
- [39] D. T. Gillespie. A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions. *J. Comput. Phys.*, 22(4):403–434, 1976.
- [40] L. Piel. *Ideas on quantum chemistry*. Elsevier Science, 2007.
- [41] C. J. Cramer. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. Wiley, 2005.
- [42] J. Zheng and J.L. Bao and R. Meana-Pañeda and S. Zhang and B. J. Lynch and J. C. Corchado and Y.-Y. Chuang and P. L. Fast and W.-P. Hu and Y.-P. Liu and G. C. Lynch and K. A. Nguyen and C. F. Jackels and A. Fernández-Ramos and B. A. Ellingson and V. S. Melissas and J. Villà and I. Rossi and E. L. Coitiño and J. Pu and T. V. Albu and A. Ratkiewicz and R. Steckler and B. C. Garrett and A. D. Isaacson and D. G. Truhlar. Polyrate-version 2017-C (University of Minnesota, Minneapolis, MN, 2017).
- [43] J. Kästner. Theory and simulation of atom tunneling in chemical reactions. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 4(2):158–168, 2014.
- [44] M. Razavy. *Quantum Theory of Tunneling*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2003.
- [45] A. Kohen and H. Limbach. *Isotope effects in chemistry and biology*. CRC Press, 2005.
- [46] N. E. Henriksen and F. Y. Hansen. *Theories of molecular reaction dynamics. The Microscopic Foundation of Chemical Kinetics*. Oxford Graduate Texts, 2 edition, 2018.
- [47] D. J. Griffiths and D. F. Schroeter. *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge University Press, 3 edition, 2018.

Anexo A

En este apéndice se incluyen resultados complementarios.

A.1. Cálculos de estructura electrónica

Tabla A.1: Energías relativas, en kcal/mol, con y sin energía del punto cero de los reactivos, estados de transición y productos de las reacciones de la urea, referidas al isómero syn-trans. Se incluye también el máximo del potencial vibracional adiabático, V^{AG} .

Reacción		Reactivos	TS	Productos
R1: Tautomerización	V^{\ddagger}	0	31,57	-16,09
	$V_a^{\ddagger\text{G}}$	0	27,97	-15,98
	V^{AG}		28,07	
R2: Interconversión anti-syn anti-trans \rightarrow syn-trans	V^{\ddagger}	8,92	10,51	0
	$V_a^{\ddagger\text{G}}$	8,89	9,84	0
	V^{AG}		9,84	
R3: Interconversión cis-trans anti-trans \rightarrow anti-cis	V^{\ddagger}	8,20	28,67	4,07
	$V_a^{\ddagger\text{G}}$	8,89	26,69	4,18
	V^{AG}		26,69	
R4: Interconversión cis-trans syn-cis \rightarrow syn-trans	V^{\ddagger}	2,58	20,31	0
	$V_a^{\ddagger\text{G}}$	2,36	18,82	0
	V^{AG}		18,82	
R5: Interconversión anti-syn anti-cis \rightarrow syn-cis	V^{\ddagger}	4,07	7,16	2,58
	$V_a^{\ddagger\text{G}}$	4,17	6,52	2,36
	V^{AG}		6,52	

Tabla A.2: Energía relativa, en kcal/mol, de reactivos, estados de transición y productos de las reacciones de la tiourea, con y sin energía del punto cero y referidas al isómero syn-trans. Se incluye también el máximo del potencial vibracional adiabático, V^{AG} .

Reacción		Reactivos	TS	Productos
R1: Tautomerización	V^\ddagger	0	23,60	-18,31
	$V_a^{\ddagger G}$	0	21,68	-16,15
	V^{AG}		21,80	
R2: Interconversión anti-syn anti-trans \rightarrow syn-trans	V^\ddagger	2,49	4,74	0
	$V_a^{\ddagger G}$	2,57	4,42	0
	V^{AG}		4,42	
R3: Interconversión cis-trans anti-trans \rightarrow anti-cis	V^\ddagger	2,49	21,96	-1,23
	$V_a^{\ddagger G}$	2,57	20,29	-0,86
	V^{AG}		20,37	
R4: Interconversión cis-trans syn-trans \rightarrow syn-cis	V^\ddagger	0	19,99	-1,41
	$V_a^{\ddagger G}$	0	18,39	-1,10
	V^{AG}		18,41	
R5: Interconversión anti-syn anti-cis \rightarrow syn-cis	V^\ddagger	-1,23	0,50	-1,41
	$V_a^{\ddagger G}$	-0,87	0,27	-1,10
	V^{AG}		0,31	

Tabla A.3: Energía relativa, en kcal/mol, de reactivos, estados de transición y productos de las reacciones de la selenourea, con y sin energía del punto cero y referidas al isómero syn-trans. Se incluye también el máximo del potencial vibracional adiabático, V^{AG} .

Reacción		Reactivos	TS	Productos
R1: Tautomerización	V^\ddagger	0	21,52	-12,33
	$V_a^{\ddagger G}$	0	20,46	-9,12
	V^{AG}		20,47	
R2: Interconversión anti-syn anti-trans \rightarrow syn-trans	V^\ddagger	1,09	4,80	0
	$V_a^{\ddagger G}$	1,28	4,50	0
	V^{AG}		4,51	
R3: Interconversión cis-trans anti-trans \rightarrow anti-cis	V^\ddagger	1,09	19,79	-2,54
	$V_a^{\ddagger G}$	1,28	18,27	-2,05
	V^{AG}		18,30	
R4: Interconversión cis-trans syn-trans \rightarrow syn-cis	V^\ddagger	0	19,01	-2,54
	$V_a^{\ddagger G}$	0	17,58	-2,06
	V^{AG}		17,58	
R5: Interconversión anti-syn syn-cis \rightarrow anti-cis	V^\ddagger	-2,54	-0,41	-2,54
	$V_a^{\ddagger G}$	-2,06	-0,43	-2,05
	V^{AG}		-0,44	

A.2. Constantes de velocidad

Tabla A.4: Constantes de velocidad CVT/SCT, en s^{-1} , para las reacciones directa e inversa del sistema de la urea a las temperaturas 10 K, 100 K y 300 K.

Reacción	$k(s^{-1})$	10 K	100 K	300 K
R1: Tautomerización	$k_{directa}$	$5,44 \cdot 10^{-7}$	$7,68 \cdot 10^{-7}$	$7,38 \cdot 10^{-4}$
	$k_{inversa}$	$5,77 \cdot 10^{-356}$	$1,81 \cdot 10^{-41}$	$3,23 \cdot 10^{-15}$
R2: Interconversión anti-syn anti-trans \rightarrow syn-trans	$k_{directa}$	$1,35 \cdot 10^{11}$	$1,45 \cdot 10^{11}$	$9,24 \cdot 10^{11}$
	$k_{inversa}$	$8,11 \cdot 10^{-184}$	$5,57 \cdot 10^{-9}$	$3,07 \cdot 10^5$
R3: Interconversión cis-trans anti-trans \rightarrow anti-cis	$k_{directa}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^1$
	$k_{inversa}$	$1,49 \cdot 10^{-107}$	$1,04 \cdot 10^{-14}$	$4,49 \cdot 10^{-3}$
R4: Interconversión cis-trans syn-cis \rightarrow syn-trans	$k_{directa}$	$1,60 \cdot 10^{-6}$	$2,18 \cdot 10^{-6}$	$2,02 \cdot 10^1$
	$k_{inversa}$	$3,77 \cdot 10^{-58}$	$1,52 \cdot 10^{-11}$	$4,34 \cdot 10^{-1}$
R5: Interconversión anti-syn anti-cis \rightarrow syn-cis	$k_{directa}$	$5,91 \cdot 10^7$	$2,85 \cdot 10^8$	$1,63 \cdot 10^{11}$
	$k_{inversa}$	$1,47 \cdot 10^{-32}$	$3,10 \cdot 10^4$	$6,59 \cdot 10^9$

Tabla A.5: Constantes de velocidad CVT/SCT, en s^{-1} , para las reacciones directa e inversa del sistema de la tiourea a las temperaturas 10 K, 100 K y 300 K aplicando la aproximación SCT.

Reacción	$k(s^{-1})$	10 K	100 K	300 K
R1: Tautomerización syn-trans \rightarrow tiourea	$k_{directa}$	$5,30 \cdot 10^{-5}$	$9,56 \cdot 10^{-5}$	$2,35 \cdot 10^{-1}$
	$k_{inversa}$	$1,40 \cdot 10^{-357}$	$1,04 \cdot 10^{-39}$	$9,88 \cdot 10^{-13}$
R2: Interconversión anti-syn anti-trans \rightarrow syn-trans	$k_{directa}$	$1,80 \cdot 10^5$	$4,57 \cdot 10^8$	$1,97 \cdot 10^{11}$
	$k_{inversa}$	$1,58 \cdot 10^{-51}$	$1,14 \cdot 10^3$	$2,54 \cdot 10^9$
R3: Interconversión cis-trans anti-trans \rightarrow anti-cis	$k_{directa}$	$6,15 \cdot 10^{-7}$	$9,40 \cdot 10^{-7}$	2,09
	$k_{inversa}$	$6,73 \cdot 10^{-82}$	$3,05 \cdot 10^{-14}$	$7,48 \cdot 10^{-3}$
R4: Interconversión cis-trans syn-trans \rightarrow syn-cis	$k_{directa}$	$4,27 \cdot 10^{-8}$	$6,92 \cdot 10^{-8}$	$8,43 \cdot 10^{-1}$
	$k_{inversa}$	$4,15 \cdot 10^{-32}$	$2,77 \cdot 10^{-10}$	$1,50 \cdot 10^{-1}$
R5: Interconversión anti-syn anti-cis \rightarrow syn-cis	$k_{directa}$	$9,11 \cdot 10^7$	$7,78 \cdot 10^9$	$5,71 \cdot 10^{11}$
	$k_{inversa}$	$7,09 \cdot 10^2$	$2,38 \cdot 10^9$	$3,67 \cdot 10^{11}$

Tabla A.6: Constantes de velocidad CVT/SCT, en s^{-1} , para las reacciones directa e inversa del sistema de la selenourea a las temperaturas 10 K, 100 K y 300 K aplicando la aproximación SCT.

Reacción	$k(s^{-1})$	10 K	100 K	300 K
R1: Tautomerización	$k_{directa}$	$3,91 \cdot 10^{-5}$	$7,93 \cdot 10^{-5}$	$4,54 \cdot 10^{-1}$
	$k_{inversa}$	$4,24 \cdot 10^{-204}$	$2,20 \cdot 10^{-24}$	$3,54 \cdot 10^{-7}$
R2: Interconversión anti-syn anti-trans \rightarrow syn-trans	$k_{directa}$	$1,61 \cdot 10^{-1}$	$4,19 \cdot 10^5$	$2,25 \cdot 10^{10}$
	$k_{inversa}$	$1,65 \cdot 10^{-29}$	$6,35 \cdot 10^2$	$2,00 \cdot 10^9$
R3: Interconversión cis-trans anti-trans \rightarrow anti-cis	$k_{directa}$	$2,61 \cdot 10^{-6}$	$3,86 \cdot 10^{-6}$	8,13
	$k_{inversa}$	$3,74 \cdot 10^{-79}$	$1,96 \cdot 10^{-13}$	$3,10 \cdot 10^{-2}$
R4: Interconversión cis-trans syn-trans \rightarrow syn-cis	$k_{directa}$	$2,56 \cdot 10^{-7}$	$4,08 \cdot 10^{-7}$	2,58
	$k_{inversa}$	$2,16 \cdot 10^{-52}$	$1,31 \cdot 10^{-11}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$
R5: Interconversión anti-syn anti-cis \rightarrow syn-cis	$k_{directa}$	$9,87 \cdot 10^3$	$5,69 \cdot 10^8$	$3,07 \cdot 10^{11}$
	$k_{inversa}$	$5,93 \cdot 10^3$	$5,44 \cdot 10^8$	$2,98 \cdot 10^{11}$

A.3. Efecto isotópico cinético

Tabla A.7: Efecto isotópico cinético primario y secundario en la reacción de interconversión anti-syn de la tiourea.

Reacción		10K	100K	300K
R2: Interconversión anti-syn anti-trans \rightarrow syn-trans	k/s^{-1}	$1,80 \cdot 10^5$	$4,57 \cdot 10^8$	$1,97 \cdot 10^{11}$
	$k_{D(7)}/s^{-1}$	$2,05 \cdot 10^4$	$1,61 \cdot 10^8$	$1,34 \cdot 10^{11}$
	$k_{D(8)}/s^{-1}$	$1,67 \cdot 10^5$	$4,14 \cdot 10^8$	$1,93 \cdot 10^{11}$
	KIE 1 $^\circ$	8,78	2,84	1,47
	KIE 2 $^\circ$	1,08	1,10	1,02
R5: Interconversión anti-syn anti-cis \rightarrow syn-cis	k/s^{-1}	$9,11 \cdot 10^7$	$7,78 \cdot 10^9$	$5,71 \cdot 10^{11}$
	$k_{D(7)}/s^{-1}$	$8,52 \cdot 10^5$	$5,44 \cdot 10^9$	$4,84 \cdot 10^{11}$
	$k_{D(8)}/s^{-1}$	$5,08 \cdot 10^{10}$	$2,58 \cdot 10^{11}$	$1,60 \cdot 10^{12}$
	KIE 1 $^\circ$	$1,07 \cdot 10^2$	1,43	1,18
	KIE 2 $^\circ$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-2}$	$3,57 \cdot 10^{-1}$

Tabla A.8: Efecto isotópico cinético primario y secundario en la reacción de interconversión cis-trans de la tiourea.

Reacción		10K	100K	300K
	k/s^{-1}	$6,15 \cdot 10^{-7}$	$9,40 \cdot 10^{-7}$	2,09
R3: Interconversión cis-trans	$k_{D(7)}/s^{-1}$	$4,23 \cdot 10^{-7}$	$7,70 \cdot 10^{-7}$	1,91
anti-trans \rightarrow anti-cis	$k_{D(8)}/s^{-1}$	$2,43 \cdot 10^{-13}$	$4,63 \cdot 10^{-13}$	$7,10 \cdot 10^{-1}$
	KIE 1 ^o	$2,53 \cdot 10^6$	$2,03 \cdot 10^6$	2,83
	KIE 2 ^o	1,45	1,22	1,09
	k/s^{-1}	$4,27 \cdot 10^{-8}$	$6,92 \cdot 10^{-8}$	$8,43 \cdot 10^{-1}$
R4: Interconversión cis-trans	$k_{D(7)}/s^{-1}$	$3,47 \cdot 10^{-8}$	$6,56 \cdot 10^{-8}$	$8,46 \cdot 10^{-1}$
syn-trans \rightarrow syn-cis	$k_{D(8)}/s^{-1}$	$2,94 \cdot 10^{-15}$	$1,08 \cdot 10^{-14}$	$2,96 \cdot 10^{-1}$
	KIE 1 ^o	$1,45 \cdot 10^7$	$6,41 \cdot 10^6$	2,85
	KIE 2 ^o	1,23	1,05	1,00

A.4. Figuras

A.4.1. Superficie de energía potencial

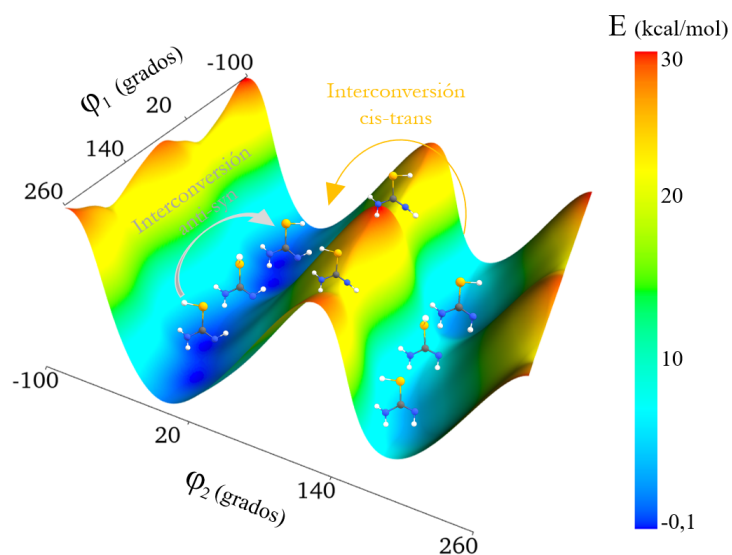


Figura A.1: Superficie de energía potencial para la selenourea variando los diedros H(7)-Se(2)-C(1)-N(4), ϕ_1 , y H(8)-N(4)-C(1)-Se(2), ϕ_2 . La energía se expresa en kcal/mol y los diedros en grados. Se incluyen además las estructuras de los isómeros y estados de transición.

A.4.2. Reacciones estudiadas y constantes de velocidad

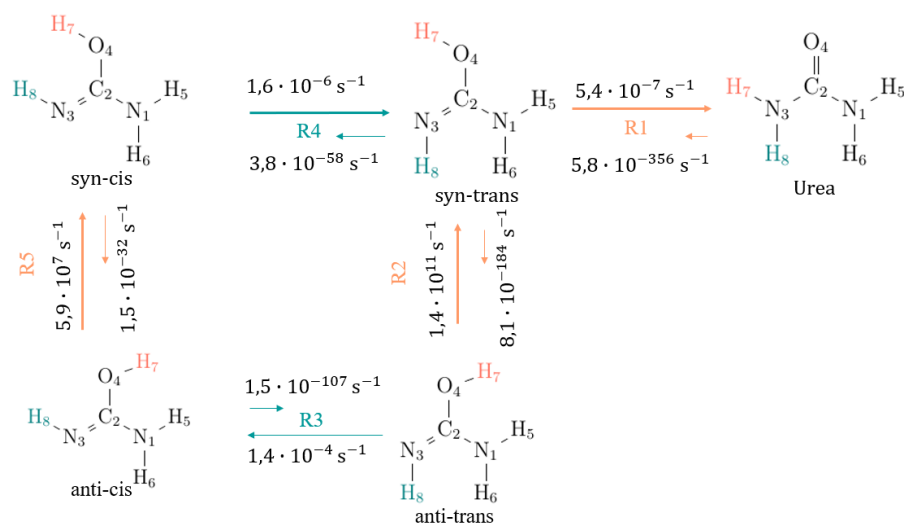


Figura A.2: Diagrama de las reacciones estudiadas para el sistema de la urea incluyendo las constantes de velocidad CVT/SCT, en s^{-1} , a 10 K.

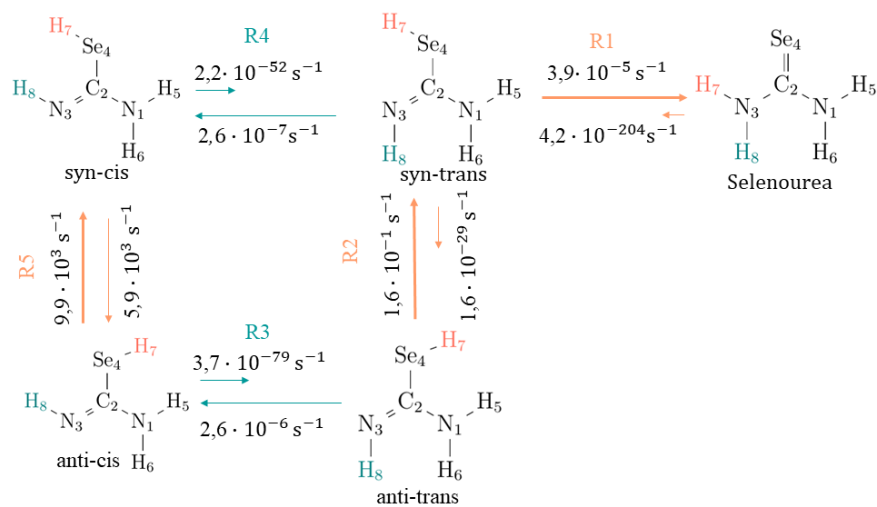


Figura A.3: Diagrama de las reacciones estudiadas para el sistema de la selenourea incluyendo las constantes de velocidad CVT/SCT, en s^{-1} , a 10 K.

A.4.3. Potencial vibracional adiabático

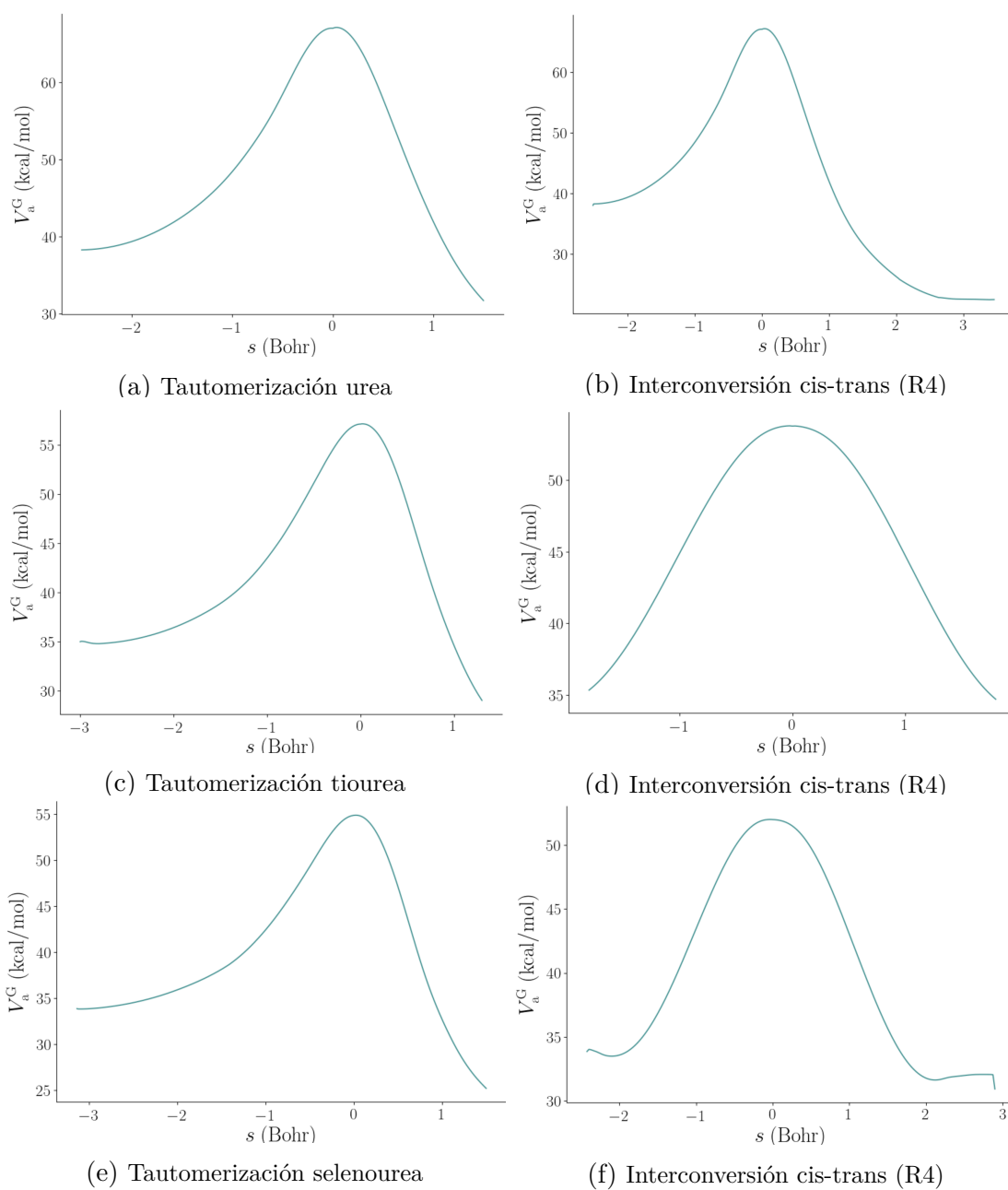


Figura A.4: Potencial vibracional adiabático, V_a^G , en kcal/mol frente a la coordenada de reacción, en Bohr, para la reacción de tautomerización e interconversión cis-trans (R4) en: (a,b) urea, (c,d) tiourea y (e,f) selenourea.

A.4.4. Simulación KMC

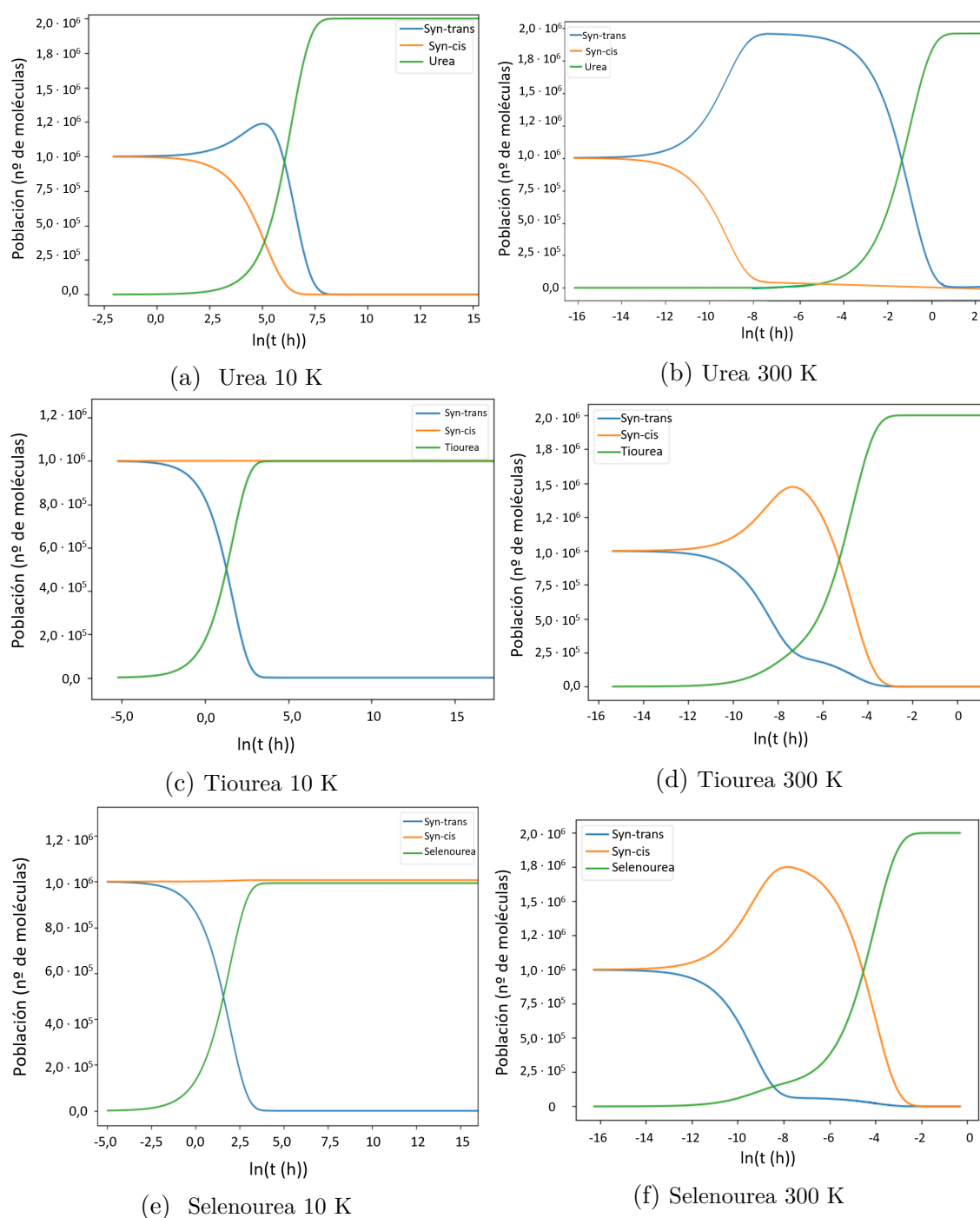


Figura A.5: Evolución del sistema a 10 K (a,c,e) y 300 K (b,d,f) simulado mediante el método de Monte Carlo cinético para la (a,b) urea, (c,d) tiourea y (e,f) selenourea. Se representa el número de moléculas de los isómeros syn-trans (azul), syn-cis (naranja) y del tautómero más estable (verde) frente al logaritmo del tiempo, en horas.

Anexo B

En este anexo se incluye un tratamiento más detallado de ciertos aspectos mencionados como el principio de incertidumbre, la aproximación WKB y el método SCT.

B.1. Principio de incertidumbre

Este principio establece la imposibilidad de que determinados pares de magnitudes físicas observables y complementarias sean conocidas con precisión arbitraria. De forma general, para dos propiedades físicas a y b representadas por dos operadores \hat{A} y \hat{B} , no será posible preparar una colección de sistemas todos ellos en el estado Ψ , donde las desviaciones estándar de las medidas a y b no satisfagan la condición:

$$\Delta_{\Psi}\hat{A}\Delta_{\Psi}\hat{B} \geq \frac{1}{2}\langle\Psi|[\hat{A}, \hat{B}]|\Psi\rangle \quad (\text{B.1})$$

donde $\Delta_{\Psi}\hat{A}$ y $\Delta_{\Psi}\hat{B}$ son las desviaciones estándar asociadas a las propiedades a y b . Aplicado a la posición y al momento se obtiene:

$$\Delta_{\Psi}\hat{x}\Delta_{\Psi}\hat{p} \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{B.2})$$

Este principio sirve para explicar una aparente paradoja: dentro de la barrera, la energía total de la partícula, $E = \frac{1}{2m}p^2 + V(x)$, es inferior a su energía potencial, $V(x)$, lo que parece indicar energía cinética negativa. Lo anterior carece de sentido físico y se resuelve aplicando el principio de Heisenberg, el cual se violaría de encontrar a la partícula dentro de la región prohibida con una energía cinética conocida. Esto se debe a que la incertidumbre en estas dos cantidades es siempre suficiente para garantizar que o bien la posición o bien la energía cinética (a través del momento) escapen de la región prohibida.

Demostración

La probabilidad de que la partícula se encuentre dentro de la barrera viene dada por la Ecuación B.3.

$$|\Psi|^2 = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{x_0}^{x_0+a} \sqrt{2m(V(x)-E)} dx} \quad (\text{B.3})$$

$$|\Psi|^2 = e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_m-E)} a} \quad (\text{B.4})$$

donde V_m es la altura de la barrera, a la anchura de la barrera y m la masa de la partícula. Dado que en el caso que nos ocupa la probabilidad de túnel es significativa, el numerador del argumento de la exponencial de la Ecuación (B.4) ha de ser del orden de \hbar :

$$2\sqrt{2m(V_m - E)} a \approx \hbar \quad (\text{B.5})$$

Despejando a obtenemos la Ecuación (B.6):

$$a \approx \frac{\hbar}{2\sqrt{2m(V_m - E)}} \quad (\text{B.6})$$

Para encontrar la partícula dentro de la barrera, la incertidumbre en la posición, Δx , ha de ser inferior a la anchura de esta, a :

$$\Delta x < a \quad (\text{B.7})$$

Y por tanto la incertidumbre en el momento resulta:

$$\Delta p = \frac{\hbar}{2\Delta x} = \frac{\hbar}{2a} \quad (\text{B.8})$$

Combinando las Ecuaciones (B.6) y (B.8):

$$\Delta p = \sqrt{2m(V_m - E)} \quad (\text{B.9})$$

De modo que la incertidumbre en la energía cinética ha de ser superior a la diferencia entre la altura de la barrera y la energía total de la partícula:

$$\frac{\Delta p^2}{2m} = V_m - E \quad (\text{B.10})$$

B.2. Aproximación Wentzel-Kramers-Brillouin

La aproximación Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) es un método para obtener soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. A continuación se presenta brevemente la idea tras esta aproximación [47].

Imaginemos una partícula con energía total E , moviéndose en una región de potencial constante $V(x)$, donde x es la posición de la partícula.

Si $E > V(x)$, la función de onda sería:

$$\Psi(x) = Ae^{\pm ikx} \quad k = \frac{\sqrt{2m(E - V)}}{\hbar} \quad (\text{B.11})$$

En cambio, cuando la energía total es inferior al potencial ($E < V(x)$):

$$\Psi(x) = Ae^{\pm \kappa x} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V - E)}}{\hbar} \quad (\text{B.12})$$

Donde el signo positivo indica que la partícula se mueve hacia la derecha, el signo negativo, hacia la izquierda y la solución general sería una combinación lineal de ambas. La función de onda anterior es oscilatoria, con longitud de onda ($\lambda = 2\pi/k$) y amplitud constante (A).

Consideremos ahora el caso donde $V(x)$ no es constante, pero varía muy lentamente en comparación a λ , de modo que en una región de varias longitudes de onda de tamaño, el potencial permanece aproximadamente constante. Por tanto, puede suponerse que la

función de onda será muy similar a la función sinusoidal anterior, exceptuando que en este caso $A(x)$ y λ ya no son constantes, sino que varían lentamente con x . La parte central de esta aproximación es considerar dos dependencias de Ψ con x : una muy rápida correspondiente a las oscilaciones sinusoidales y otra lenta asociada a la variación de $A(x)$ y λ . Por tanto, cuando el potencial varía lentamente en comparación a $1/\kappa$, la función de onda es similar a la Ecuación (B.12), exceptuando que en este caso $A(x)$ y λ varían lentamente con x .

Consideremos en primer lugar la resolución de la ecuación de Schrödinger en la región clásicamente permitida, donde $E > V(x)$, y por tanto, el momento $p(x)$ es real:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad (\text{B.13})$$

Definiendo el momento como:

$$p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]} \quad (\text{B.14})$$

la Ecuación (B.13) puede reescribirse como:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi \quad (\text{B.15})$$

Dado que estamos en la región clásicamente permitida $E > V(x)$ y la solución a la ecuación anterior puede expresarse como combinación de la amplitud $A(x)$ y la fase $\phi(x)$:

$$\Psi(x) = A(x)e^{i\phi(x)} \quad (\text{B.16})$$

Para obtener la amplitud y la fase, resolvemos la Ecuación (B.15). En primer lugar calculamos la primera derivada de Ψ con respecto a x , donde omitimos las dependencias de x para simplificar la ecuación:

$$\frac{d\Psi}{dx} = A'e^{i\phi} + Ai\phi'e^{i\phi} = (A' + iA\phi')e^{i\phi} \quad (\text{B.17})$$

donde las primas indican primeras derivadas con respecto a x .

Y la segunda derivada:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = (A'' + iA'\phi' + iA\phi'')e^{i\phi} + (A' + iA\phi')(i\phi')e^{i\phi} = [A'' + 2iA'\phi' + iA\phi'' - A(\phi')^2]e^{i\phi} \quad (\text{B.18})$$

Sustituyendo las Ecuaciones (B.16) y (B.18) en (B.15) obtenemos:

$$[A'' + 2iA'\phi' + iA\phi'' - A(\phi')^2]e^{i\phi} = -\frac{p^2}{\hbar^2}Ae^{i\phi} \quad (\text{B.19})$$

Simplificando:

$$A'' + 2iA'\phi' + iA\phi'' - A(\phi')^2 = -\frac{p^2}{\hbar^2}A \quad (\text{B.20})$$

Separamos la parte real y la parte imaginaria en dos ecuaciones:

$$A'' - A(\phi')^2 = -\frac{p^2}{\hbar^2}A \quad (\text{B.21})$$

$$2A'\phi' + A\phi'' = 0, \quad \text{que equivale a: } (A^2\phi')' = 0 \quad (\text{B.22})$$

La Ecuación (B.22) puede resolverse fácilmente: dado que la derivada con respecto a x es cero, la función $A^2\phi'$ ha de ser una constante, C^2 :

$$A^2\phi' = C^2 \quad \text{equivalente a: } A = \frac{C}{\sqrt{|\phi'|}} \quad (\text{B.23})$$

Sin embargo, la Ecuación (B.21) no puede resolverse de forma general, por lo que se recurre a una aproximación: asumimos que la amplitud A varía tan lentamente que podemos despreciar el término A'' :

$$-A(\phi')^2 = -\frac{p^2}{\hbar^2}A \quad (\text{B.24})$$

Simplificando:

$$(\phi')^2 = \frac{p^2}{\hbar^2} \quad \text{equivalente a: } \frac{d\phi}{dx} = \pm \frac{p}{\hbar} \quad (\text{B.25})$$

e integrando con respecto a x :

$$\phi(x) = \int \pm \frac{p(x)}{\hbar} dx \quad (\text{B.26})$$

Sustituyendo la Ecuación (B.26) en (B.23) e incluyendo un factor de $\sqrt{\hbar}$ en la constante C , obtenemos $A(x)$:

$$A = \frac{C}{\sqrt{\frac{p(x)}{\hbar}}} = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \quad (\text{B.27})$$

Por tanto, combinando las Ecuaciones (B.27), (B.26) y (B.16), obtenemos la función de onda $\Psi(x)$:

$$\Psi(x) \approx \frac{C}{\sqrt{p(x)}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx} \quad (\text{B.28})$$

donde $p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]}$.

Y la solución general será la combinación lineal de las dos soluciones de la Ecuación (B.28).

A continuación, consideremos la región clásicamente prohibida, donde $E < V(x)$ y por tanto, el momento $p(x)$ es imaginario (aplicando la Ecuación (B.14)). La solución es equivalente a (B.29):

$$\Psi(x) \approx \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\pm \frac{1}{\hbar} \int |p(x)| dx} \quad (\text{B.29})$$

B.2.1. Probabilidad de túnel

En este apartado calcularemos la probabilidad de transmisión a través de una barrera como la de la Figura 1.1.

A la izquierda de la barrera, $x < 0$, la función de onda es:

$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (\text{B.30})$$

donde A y B son las amplitudes asociadas a la incidencia y reflexión, respectivamente y $k = \sqrt{2mE}/\hbar$. En la región de la derecha, donde $x > a$:

$$\Psi = F e^{ikx} \quad (\text{B.31})$$

donde F es la amplitud asociada a la transmisión. Por tanto, la probabilidad de transmisión, T^2 viene dada por la Ecuación (B.32):

$$T^2 = \frac{|F|^2}{|A|^2} \quad (\text{B.32})$$

Asimismo, en la región de túnel ($0 < x < a$) la función de onda obtenida aplicando la aproximación WKB es:

$$\Psi \approx \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\frac{1}{\hbar} \int_0^a |p(x)| dx} + \frac{D}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_0^a |p(x)| dx} \quad (\text{B.33})$$

Para el caso de una barrera relativamente alta y moderadamente ancha, el coeficiente del término exponencialmente creciente, C , ha de ser muy pequeño. Las amplitudes relativas de las ondas incidente (A) y transmitida (F) vienen dadas por el decrecimiento exponencial a lo largo de la barrera:

$$\frac{|F|}{|A|} \approx e^{-\frac{1}{\hbar} \int_0^a |p(x)| dx} \quad (\text{B.34})$$

Y por tanto:

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} \approx e^{-\frac{2}{\hbar} \int_0^a |p(x)| dx} \quad (\text{B.35})$$

Que podemos reescribir como la Ecuación (B.36):

$$T = e^{-2\theta} \quad \text{con:} \quad \theta = \frac{1}{\hbar} \int_0^a |p(x)| dx \quad (\text{B.36})$$

Esta es la idea básica tras esta aproximación, sin embargo, la obtención de la ecuación (3.20) requiere un procedimiento más complejo, que puede consultarse en [44].

B.3. Aproximación de pequeña curvatura, SCT

En este planteamiento se considera que la coordenada de reacción está acoplada a los $3N - 7$ modos vibracionales y que es precisamente esta interacción la que provoca el acortamiento del camino al aparecer una fuerza centrípeta. Este acoplamiento se cuantifica mediante los coeficientes de acoplamiento, B_{mF} , entre la coordenada de reacción (F) y cada uno de los modos vibracionales restantes (m), definidos en la Ecuación (B.37):

$$B_{mF}(s) = -[\text{signo}(s)] \sum_{i=1}^{3N} \frac{d\hat{\mathbf{n}}_i(s)}{ds} \mathbf{L}_{i,m}(s) \quad (\text{B.37})$$

siendo s la distancia a lo largo de la curva del potencial vibracional adiabático V_a^G (0 para el TS, negativa hacia reactivos y positiva hacia productos), $\hat{\mathbf{n}}_i$ la componente i del vector

unitario perpendicular a la superficie divisoria en s y $\mathbf{L}_{i,m}$ la componente i del autovector asociado al modo m perpendicular a $\hat{\mathbf{n}}$ en s .

El módulo de estos $F - 1$ acoplamientos se incluye mediante la curvatura, $\kappa(s)$:

$$|\kappa(s)| = \sqrt{\sum_{m=1}^{3N-7} [B_{mF}(s)]^2} \quad (\text{B.38})$$

donde F es la coordenada de reacción.

En esta aproximación se asume que la curvatura a lo largo del camino de reacción es pequeña y que este camino se alejará en menor o mayor medida del camino ZCT en función de la magnitud del acoplamiento entre la coordenada de reacción y el resto de modos. Dado que esta desviación es pequeña, se aplica la aproximación armónica y se considera que el desplazamiento proviene de los modos vibracionales acoplados a la coordenada de reacción.

Con este enfoque trata de reducirse el coste computacional al evitar el cálculo directo del nuevo camino, obteniendo el potencial y la distancia del camino SCT a partir del ZCT. Para ello se define un nuevo modo, $\bar{\omega}(s)$, que incluye todos los modos vibracionales acoplados a la coordenada de reacción. Este modo se determina mediante la proyección de los $3N - 7$ modos normales en la coordenada de reacción, como indica la Ecuación (B.39):

$$\bar{\omega}(s) = \sqrt{\sum_{m=1}^{3N-7} \left(\frac{B_{m,F}(s)}{|\kappa(s)|} \omega_m(s) \right)^2} \quad (\text{B.39})$$

La idea de esta aproximación consiste en suponer que el acortamiento ocurre en la dirección de $\kappa(s)$ desde el camino ZCT, como ilustra la Figura B.1. Este nuevo camino está definido por los puntos de retorno del lado cóncavo correspondientes a este modo $\bar{\omega}(s)$. Para calcular los puntos de retorno asociados a este modo y recurriendo a la aproximación armónica, se iguala el potencial, Ecuación (B.40), y la energía del punto cero del modo $\bar{\omega}$, Ecuación (B.41).

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad (\text{B.40})$$

$$E_{n=0} = \frac{1}{2} \hbar \bar{\omega} \quad (\text{B.41})$$

De forma que se obtiene la Ecuación (B.42), que permite calcular los valores de los puntos de retorno, $\bar{t}(s)$ y que equivalen a la distancia que separa el camino ZCT y el SCT para cada valor de s .

$$\bar{t}(s) = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu \bar{\omega}(s)}} \quad (\text{B.42})$$

La probabilidad de túnel a lo largo del camino SCT puede calcularse mediante la aproximación WKB. Para ello hay que calcular la integral de acción a lo largo del trayecto,

como indica la Ecuación (B.43):

$$\theta = \int_{\xi_0}^{\xi_1} \sqrt{2\mu|E - V_{\text{eff}}(\xi)|} d\xi \quad (\text{B.43})$$

donde ξ mide la distancia a lo largo del camino de túnel SCT en coordenadas isoinerciales, ξ_0 y ξ_1 son los puntos de retorno, μ la masa reducida, E la energía total del sistema y V_{eff} es el potencial asociado al nuevo camino.

El camino de túnel SCT corresponde aproximadamente a un camino implícito que sigue la línea de puntos de retorno del lado cóncavo a una distancia $\bar{t}(s)$ del camino ZCT en la dirección del vector de curvatura. En esta aproximación se busca reducir el coste computacional de calcular el nuevo camino SCT, por lo que la reducción de la longitud del camino se incluye de forma implícita como reducción de la masa transferida, de forma que la integral de acción se calcula sobre el camino ZCT, simplificando los cálculos.

Por tanto, se trata de relacionar la distancia recorrida a lo largo del camino SCT, ξ , con la distancia a lo largo del camino ZCT, s . Esta deducción se desarrolla en el Apartado B.4 de forma que se obtiene la Ecuación (B.44):

$$\frac{d\xi}{ds} = \sqrt{\left[1 - |\kappa(s)|\bar{t}(s)\right]^2 + \left[\frac{d\bar{t}(s)}{ds}\right]^2} \quad (\text{B.44})$$

donde $\bar{t}(s)$ es el valor de la coordenada normal escalada en masa, $Q_m(s)$, en el punto de retorno del estado fundamental del modo $\bar{\omega}(s)$ en el lado cóncavo de la curva V_a^G .

La Ecuación (B.44) se modifica para tratar los casos de curvatura elevada y se incluye como una disminución de la masa reducida, como se desarrolla en el Apartado B.5. Además, se escoge el mínimo entre el valor resultante de la forma exponencial y 1 (en cuyo caso el camino SCT coincide con el ZCT), obteniendo la Ecuación (B.45):

$$\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu} = \min \left\{ \begin{array}{l} 1 \\ \exp \left[-2|\kappa(s)|\bar{t}(s) - \left[|\kappa(s)|\bar{t}(s)\right]^2 + \left[\frac{d\bar{t}(s)}{ds}\right]^2 \right] \end{array} \right\} \quad (\text{B.45})$$

Recurriendo a la masa efectiva $\mu_{\text{eff}}(s)$, la integración se realiza a lo largo del camino ZCT en lugar de a lo largo del nuevo camino de túnel de forma que se reduce el coste computacional.

$$\theta = \int_{s_0}^{s_1} \sqrt{2\mu_{\text{eff}}(s)[E - V_a^G(s)]} ds \quad (\text{B.46})$$

donde s_0 y s_1 son los puntos de retorno, E la energía de túnel, V_a^G el potencial vibracional adiabático. La aproximación SCT requiere el cálculo de los puntos de retorno $\bar{t}_m(s)$ y su derivada $\frac{d\bar{t}_m(s)}{ds}$, el autovector $\mathbf{L}_m(s)$ asociado a cada modo, y las componentes de la curvatura $B_{mF}(s)$ para cada uno de los $3N - 7$ modos normales (m) a lo largo del potencial vibracional adiabático V_a^G .

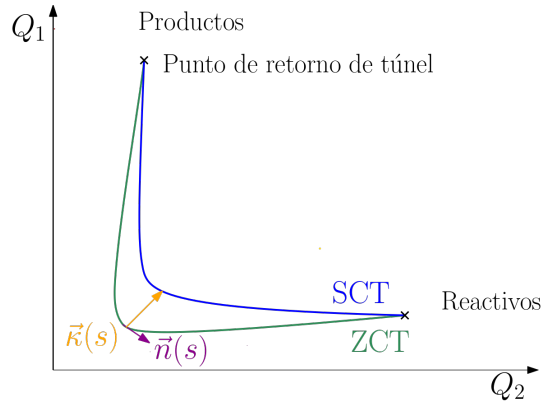


Figura B.1: Diagrama mostrando la aproximación de pequeña curvatura para dos coordenadas Q_1 y Q_2 . La línea verde representa el camino ZCT y la azul el SCT.

B.4. Dedución de la Ecuación B.44

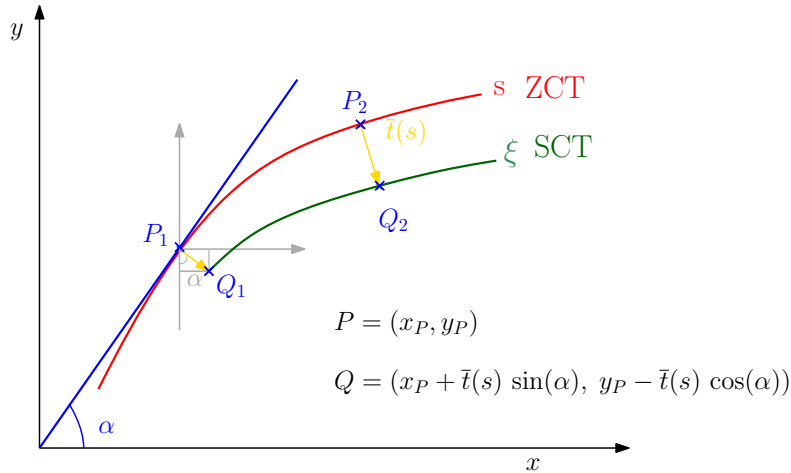


Figura B.2: Ilustración mostrando la obtención de la relación entre $d\xi$ y ds .

Comenzamos relacionando el diferencial de longitud de ambos caminos en la Ecuación (B.47), que puede deducirse de la Figura B.2. Cuando el cambio entre Q_1 y Q_2 es pequeño, se obtiene un triángulo rectángulo y al aplicar Pitágoras se obtiene la Ecuación (B.47).

$$\left(\frac{d\xi}{ds}\right)^2 = \left(\frac{dx}{ds}\right)^2 + \left(\frac{dy}{ds}\right)^2 \quad (\text{B.47})$$

Se define α como el ángulo formado por la tangente a la curva s y el eje x . La curvatura se define como el valor absoluto del cambio en el ángulo α con respecto al arco. Dado que la curva es cóncava y α disminuye con s :

$$k(s) = \left|\frac{d\alpha}{ds}\right| = -\frac{d\alpha}{ds} \quad (\text{B.48})$$

La coordenadas x_Q e y_Q del punto Q se escriben en función del ángulo $\alpha(s)$ y del módulo

del vector perpendicular a la curva, $\bar{t}(s)$. Las siguientes ecuaciones pueden deducirse a partir de la Figura B.2.

$$\begin{aligned}x_Q &= x_P + \bar{t}(s) \sin(\alpha) \\y_Q &= y_P - \bar{t}(s) \cos(\alpha)\end{aligned}\tag{B.49}$$

Derivando con respecto a s obtenemos:

$$\begin{aligned}\frac{dx_Q}{ds} &= \frac{dx_P}{ds} + \frac{d[\bar{t}(s) \sin(\alpha)]}{ds} \\ \frac{dy_Q}{ds} &= \frac{dy_P}{ds} - \frac{d[\bar{t}(s) \cos(\alpha)]}{ds}\end{aligned}\tag{B.50}$$

Además:

$$\begin{aligned}\frac{dx_P}{ds} &= \cos(\alpha) \\ \frac{dy_P}{ds} &= \sin(\alpha)\end{aligned}\tag{B.51}$$

Operando:

$$\begin{aligned}\frac{dx_Q}{ds} &= \cos(\alpha) + \frac{d\bar{t}(s)}{ds} \sin(\alpha) + \bar{t}(s) \cos(\alpha) \frac{d\alpha}{ds} \\ \frac{dy_Q}{ds} &= \sin(\alpha) - \frac{d\bar{t}(s)}{ds} \cos(\alpha) + \bar{t}(s) \sin(\alpha) \frac{d\alpha}{ds}\end{aligned}\tag{B.52}$$

Reorganizando las ecuaciones anteriores y sustituyendo $-d\alpha/ds$ por κ se obtiene la Ecuación (B.53):

$$\begin{aligned}\frac{dx_Q}{ds} &= \frac{d\bar{t}(s)}{ds} \sin(\alpha) + \cos(\alpha)[1 - \kappa \bar{t}(s)] \\ \frac{dy_Q}{ds} &= -\frac{d\bar{t}(s)}{ds} \cos(\alpha) + \sin(\alpha)[1 - \kappa \bar{t}(s)]\end{aligned}\tag{B.53}$$

Sustituyendo la Ecuación (B.53) en (B.47) y operando llegamos a la Ecuación (B.54):

$$\frac{d\xi}{ds} = \sqrt{\left[\frac{d\bar{t}(s)}{ds}\right]^2 + [1 - \kappa \bar{t}(s)]^2}\tag{B.54}$$

B.5. Dedución de la Ecuación B.45

La Ecuación (B.44) solo es válida para $|\kappa(s)|\bar{t}(s) < 1$ dado que cuando la curvatura es elevada ($|\kappa(s)|\bar{t}(s) > 1$) el sistema de coordenadas para los modos ortogonales ya no es válido en la parte cóncava de la curva V_a^G . Para evitar los casos en los que el punto de

retorno es superior al radio de curvatura ($\bar{t}(s) > 1/|\kappa(s)|$), se utiliza la forma exponencial de la Ecuación (B.55), cuya deducción se incluye a continuación.

$$\frac{d\xi}{ds} = \sqrt{\exp \left[-2|\kappa(s)|\bar{t}(s) - [|\kappa(s)|\bar{t}(s)]^2 + \left[\frac{d\bar{t}(s)}{ds} \right]^2 \right]} \quad (\text{B.55})$$

En primer lugar tenemos que tener en cuenta que el elemento de longitud en la dirección del túnel ($d\xi$) está relacionado con un elemento de longitud en la dirección del camino de mínima energía (ds) por:

$$\left(\frac{d\xi}{ds} \right)^2 = [1 - \kappa(s)t(s)]^2 + \left[\frac{dt(s)}{ds} \right]^2 \quad (\text{B.56})$$

o bien

$$g(s) = [1 - \kappa(s)t(s)]^2 + \left[\frac{dt(s)}{ds} \right]^2 \quad (\text{B.57})$$

donde se ha considerado que sólo hay un modo perpendicular a la coordenada de reacción. Definimos la masa reducida efectiva, μ_{eff} en la Ecuación (B.58) en orden a incluir la reducción en la longitud del camino SCT como una disminución de la masa reducida.

$$\mu_{\text{eff}}(s) = \mu g(s) \quad (\text{B.58})$$

donde μ es la masa reducida.

Inicialmente vamos a utilizar sólo el primer elemento de la parte derecha de la Ecuación (B.56), esto es:

$$g_1[\kappa(s)] = [1 - \kappa(s)t(s)]^2 \quad (\text{B.59})$$

y realizamos un desarrollo en serie del Taylor de la curvatura $\kappa(s)$ en torno a $\kappa(s) = 0$ de una función que nos proporcione la Ecuación (B.59) y despreciando términos más allá del término cuadrático. Vamos a considerar como prueba la función

$$f_1[\kappa(s)] = -2\kappa(s)t(s) - [\kappa(s)t(s)]^2 \quad (\text{B.60})$$

Teniendo en cuenta que

$$e^{f_1(\kappa)} = e^{f_1(0)} + e^{f_1(0)} f_1'(0) \kappa + \frac{1}{2} e^{f_1(0)} [f_1''(0) + f_1'(0)^2] \kappa^2 + \dots \quad (\text{B.61})$$

y que la primera y segunda derivada de $f_1(\kappa)$ son:

$$f_1'(\kappa) = -2t - 2\kappa t^2; \quad f_1''(\kappa) = -2t^2 \quad (\text{B.62})$$

y evaluando $f_1(\kappa)$, $f_1'(\kappa)$ y $f_1''(\kappa)$ en $\kappa = 0$ se obtiene:

$$f_1(0) = 0; \quad f_1'(0) = -2t; \quad f_1''(0) = -2t^2 \quad (\text{B.63})$$

Sustituyendo estos resultados en la Ecuación (B.61) obtenemos:

$$e^{f_1(t)} = 1 - 2t\kappa + t^2\kappa^2 + \dots \quad (\text{B.64})$$

$$e^{f_1(t)} = [1 - \kappa t]^2 + \dots \quad (\text{B.65})$$

Por tanto, el desarrollo en serie de la función (B.60) proporciona la Ecuación (B.65) en el caso de que la primera se limite a términos no más allá de los cuadráticos en la curvatura.

A continuación, analizamos el segundo término de la Ecuación (B.57). El término $\frac{dt}{ds}$ también es un indicador de la curvatura, ya que en el caso de que $\kappa = 0$ la derivada también desaparecerá porque en este caso t y s son perpendiculares y el camino de tunel a lo largo de ξ coincide con el camino a lo largo de s . Si se considera que $\frac{dt}{ds}$ es pequeño entonces:

$$\exp \left[\left[\frac{dt}{ds} \right]^2 \right] \simeq 1 + \left[\frac{dt}{ds} \right]^2 \quad (\text{B.66})$$

Por tanto

$$e^{g[\kappa(s)]} \simeq [1 - \kappa t]^2 \left(1 + \left[\frac{dt}{ds} \right]^2 \right) \quad (\text{B.67})$$

lo que conduce a:

$$e^{g[\kappa(s)]} \simeq [1 - \kappa t]^2 + [1 + (\kappa t)^2 - 2\kappa t] \left[\frac{dt}{ds} \right]^2 \quad (\text{B.68})$$

Si se desprecian los términos cruzados en $\frac{dt}{ds}$ y κ se obtiene:

$$\exp \left\{ -2\kappa(s)t(s) - [\kappa(s)t(s)]^2 + \left[\frac{dt}{ds} \right]^2 \right\} = [1 - \kappa(s)t(s)]^2 + \left[\frac{dt(s)}{ds} \right]^2 + \dots \quad (\text{B.69})$$

La parte izquierda de la Ecuación (B.69) es la que se utiliza en el método de pequeña curvatura (SCT), añadiendo la restricción de que el valor no puede ser mayor que la unidad, tal y como muestra la Ecuación (B.58). Tenemos que tener en cuenta que con $\mu_{\text{eff}} = \mu$ estamos ante el método de curvatura cero (ZCT). El resultado final es:

$$\mu_{\text{eff}}/\mu = \min \left\{ \begin{array}{l} \exp \left\{ -2\kappa(s)t(s) - [\kappa(s)t(s)]^2 + \left[\frac{dt}{ds} \right]^2 \right\} \\ 1 \end{array} \right\} \quad (\text{B.70})$$