



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS
FACULTAD DE CIENCIAS

TRANSFERENCIA DE ELECTRONES FOTO-INDUCIDA EN MOLÉCULAS DE
ROTAXANO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS FÍSICAS

PRESENTA:
NAZUL JARED LÓPEZ ALAMILLA

IVAN SANTAMARÍA HOLEK
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM

KARO MICHAELLIAN PAUW
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

GERTRUDIS HORTENSIA GONZÁLEZ GÓMEZ
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM

MÉXICO, D. F. **NOVIEMBRE** 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

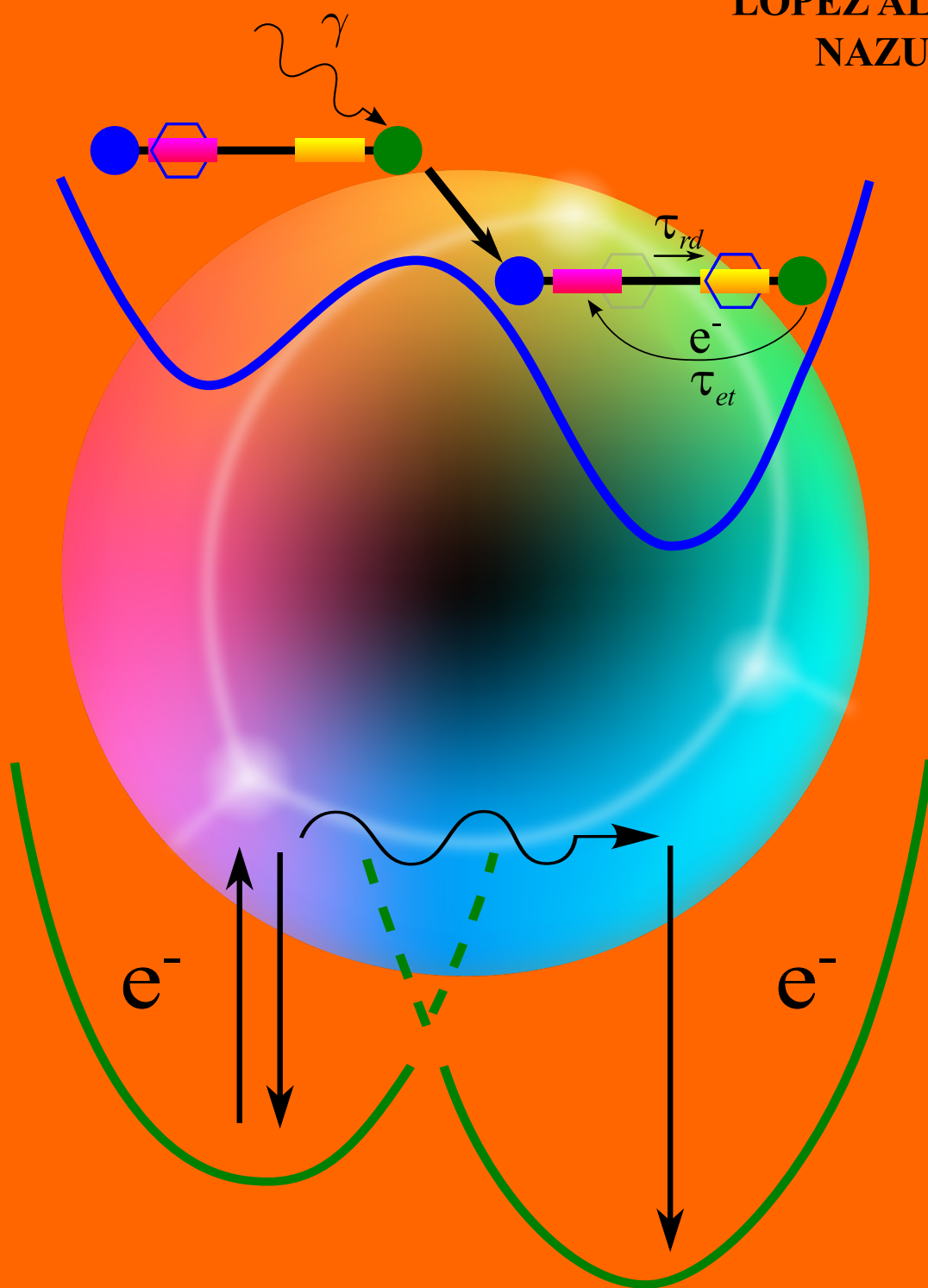
DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TRANSFERENCIA DE ELECTRONES FOTO-INDUCIDA EN MOLÉCULAS DE ROTAXANO

LÓPEZ ALAMILLA
NAZUL JARED



Agradecimientos

Quiero agradecer mis padres por apoyarme en todos los aspectos de mi vida.

Tambien quiero agradecerle al Dr. Karo y a la Dra. Hortensia y en especial al Dr. Ivan por sus consejos y guía que permitieron la conclusión de mi trabajo de investigación.

*Por ultimo agradezo el apoyo que me brindaron el
Conacyt y la DGAPA.*

Índice general



1. Abstract	1
2. Máquinas artificiales	3
2.1. Motores moleculares	4
2.1.1. Escala molecular y fuerzas estocásticas	6
2.2. Nanotecnología y máquinas supramoleculares	6
2.2.1. Topología	7
2.2.2. Síntesis de catenanos y rotaxanos	8
2.2.3. Movimiento en catenanos y rotaxanos	8
3. Interacción luz materia trabajos previos	11
3.1. Cuerpo Negro	11
3.1.1. Ley de Stefan-Boltzmann	12
3.1.2. Ley de Wien	13
3.1.3. Cuerpo Gris y No-Gris	14
3.2. Ley de Beer-Lambert	14
3.3. Otras expresiones para el potencial fotoquímico	17
3.3.1. Producción de entropía en un campo de radiación electromagnética	17
4. La TIL una herramienta para la biofísica química	21
4.1. El equilibrio local	21
4.2. Producción y balance de entropía	23
4.3. Relaciones lineales	26
4.4. Cinética química	26

5. Movimiento Browniano y procesos estocásticos	31
5.1. Movimiento Browniano	32
5.2. Difusión	34
5.3. Ecuación de Langevin	36
5.4. Ecuación de Fokker-Planck	39
5.5. Ecuación de Smoluchowski	41
6. Barreras de activación y el complejo activado	43
6.1. El método de Kramers	43
6.1.1. Equilibrio rápido	45
6.1.2. Caso estacionario	46
6.1.3. Ritmos de reacción y Ley de Arrhenius	47
7. Fundamentos de Electro-Química y Fotoquímica	49
7.1. Electro-Química	49
7.1.1. Producción de entropía en reacción electro-química	50
7.2. Fotoquímica	51
7.2.1. Cinética de fluorescencia	51
7.3. Deducción del potencial foto-químico de no equilibrio	54
7.3.1. Equilibrio	54
7.3.2. Radiación no equilibrada	56
8. Mecanismo de Foto-Activación del Rotaxano	59
8.1. Mecanismo propuesto	59
8.1.1. Efecto del potencial electro-químico	64
8.1.2. Efecto del potencial fotoquímico	65
8.1.3. Flujo de fotones y color	68
8.2. Ritmos de transición	73
8.2.1. Ritmo dominado por difusión	73
8.2.2. Procesos no difusivos	80
8.3. Producción de entropía durante la foto-activación	81
9. Conclusiones y perspectivas	83
A. Procesos celulares mediados por motores moleculares	87
A.1. Generación de ATP y la F_0F_1 ATPasa	87
A.2. Transporte intracelular	92

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	IX
B. Ecuaciones de balance	95
B.1. Balance de masa y flujo de difusión	95
B.2. Balance de momento	97
B.3. Balance de energía	98
C. Técnicas básicas de cinética química	101
C.1. Catálisis, enzimas e inhibidores	110
Bibliografía	121

Capítulo 1

Abstract



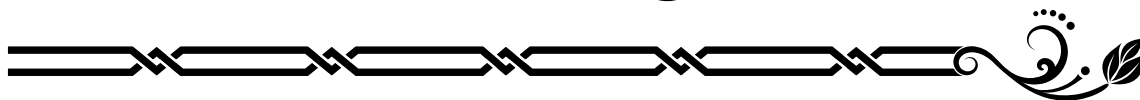
In the present work, we propose a non-equilibrium thermodynamic model to describe the electric charges transport due to photon activation in rotoxane-like nonomotors. This type of motors know as photoswitches, it is molecules that are able to change its conformation (isomers) due to photon absorption, the energy absorbed allow electrons to jump between energetic levels. After this level jump, a charge rearrangement takes place to induce isomerization of molecule. The recognition between rotoxane states is possible by the direct position observation of one of its components, the aromatic ring, this ring moves due to charges distribution in the rotoxane molecule. By this mean the ring translate between specific sites in the rotoxane know as station while charge transfer occur. The model presented takes into consideration the electrochemical and photochemical processes that drive the reaction. So the development allows us to give theoretical expressions for the Gibbs free-energy of the system by a double well potential, as well as an expression for the non-equilibrium photochemical affinity. Using the model it is possible to calculate main aspects of rotoxane, such as the flux of photons necessary to induce the electron transfer. Other main result is the calculation of reaction rates for isomers an the net electron transfer rate. These results allow us to find control parameters and a way to optimize the reaction. Furthermore the model obtained for reaction rates has shown to be equivalent to the behavior predicted by the Marcus theory of electrons transfer in molecules, this approach is based in quantum mechanics and by energetic calculation over approximate wave functions concludes that the net electron transfer rate is a concave function of the energy difference between potential minima points.

Resumen

En el presente trabajo, se propone un modelo termodinámico de no-equilibrio para la transferencia de cargas eléctricas activada por fotones entre isómeros de nanomotores de tipo *rotaxano*. Este tipo de motores denominados *photoswitches*, es decir moléculas que pueden cambiar su conformación (isómeros) mediante la absorción de fotones, la energía absorbida permite el salto de niveles de electrones. Tras este salto de niveles un proceso de reacomodo de cargas en la molécula conduce a la isomerización de esta. La diferenciación de los estados del rotaxano es posible mediante la observación de la posición de uno de constituyente un anillo aromático, el cambia de posición debido a la distribución de cargas en el rotaxano. De esta manera el anillo se traslada entre sitios del rotaxano denominados estaciones a la par que la transferencia de cargas ocurre. El modelo toma en consideración los procesos electro-químicos y foto-químicos que conducen esta reacción. De modo que el desarrollo permite dar expresiones para la energía libre de Gibbs del sistema mediante un doble pozo así como para el potencial foto-químico de no-equilibrio. Mediante el modelo es posible calcular aspectos importantes para el control de estos nanomotores tal como el flujo de fotones incidente necesario para lograr la transferencia de electrones. También es posible el cálculo de los ritmos de transición entre isómeros y el ritmo neto de transferencia del electrón. Estos resultados permiten encontrar los parámetros de control que optimizan la reacción. Además el modelo obtenido para los ritmos de transferencia de electrones presenta un comportamiento equivalente al comportamiento predicho por la teoría de Marcus de transferencia de electrones en moléculas, esta teoría está basada en mecánica cuántica y a partir de cálculos energéticos sobre funciones de onda predice que el ritmo de transferencia de electrones es una función convexa de la diferencia de energías entre los mínimos del potencial.

Capítulo 2

Máquinas supramoleculares artificiales, controladas por transferencia de cargas eléctricas



Modelar la transferencia de cargas eléctricas (electrones, iones, huecos) en sistemas químicos es de gran importancia para el desarrollo de la nano-tecnología. Dado que muchos procesos biológicos son mediados por reacciones *Redox*, donde el transporte de cargas entre *donores*¹ y *aceptores*² es crucial. El poder desarrollar máquinas sintéticas que imiten estos procesos es de gran interés en muchas áreas de la biotecnología y nano-tecnología.

Los primeros pasos en esta dirección han ocurrido en el área de química experimental. El desarrollo actual de la química permite sintetizar una gran variedad de dispositivos supramoleculares, que realizan trabajo mecánico de forma muy simple a nivel microscópico.

Un ejemplo de estos nano-motores son un grupo de moléculas diseñadas conocidas como *rotaxanos*, los cuales mediante interacciones químicas, eléctricas y fotónicas son capaces de desplazar secciones de su estructura. En esta tesis nos enfocaremos en estas moléculas debido a su sencillez de funcionamiento, el cual sirve de base para desarrollar sistemas más complejos, que pueden emular características de otros sistemas biológicos como el transporte intracelular, la síntesis de proteínas o incluso

¹Un donador es una molécula que tiene una carga total negativa, por lo cual es afín a ceder electrones.

²Un aceptor es una molécula que tiene una carga eléctrica total positiva por lo cual es afín a aceptar electrones.

procesos fotosintéticos. A continuación describiremos nuestra investigación en estas máquinas supramoleculares artificiales. Un rotaxano es una molécula que está compuesta por cuatro partes interconectadas ver figura 2.1, una parte es una cadena lineal (eje), la otra un anillo cíclico (aromático) que intercepta el eje, los dominios en los extremos conocidos como cuerpos voluminosos (stoppers) y grupos funcionales a lo largo del eje conocidos como estaciones.

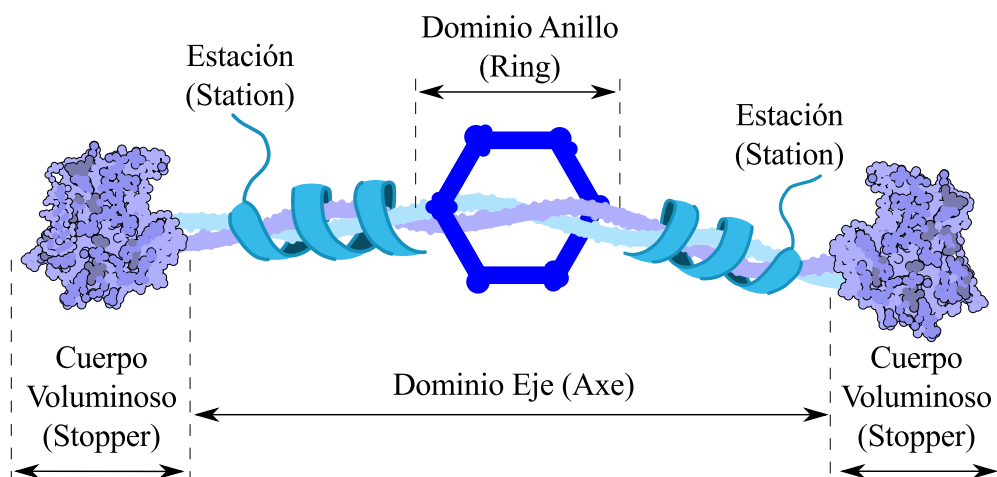


Figura 2.1: Esquema de un rotaxano y sus constituyentes.

El anillo puede moverse a lo largo del eje o transversalmente a él, usando afinidades (fuerzas) eléctricas, químicas y fotónicas. El objetivo de nuestro trabajo es brindar un modelo teórico que describa mediante tales estímulos externos como se logra el desplazamiento del anillo dentro del sistema. Los rotaxanos son modelos artificiales con un gran potencial de desarrollo, claro que en comparación con los motores moleculares (célula) son modelos muy simples. Como se mencionó anteriormente estas máquinas artificiales y otras fueron diseñadas teniendo como fuente de inspiración los motores moleculares naturales presentes en la células.

2.1. Motores moleculares

La gran mayoría de procesos biológicos a nivel celular son mediados por motores moleculares, tales como: contracciones musculares, síntesis de proteínas, transcripción de ADN/ARN y almacenamiento de energía química (producción de ATP y

similares).

Muchos de los motores moleculares presentes en la célula operan de forma cíclica con una procesividad definida, y al cabo de un número dado de ciclos estos motores recuperan su estado original para comenzar a operar nuevamente cuando sea requerido por la célula. Estos ciclos normalmente implican un consumo de energía proporcionada por moléculas especializadas como el ATP o GTP. El proceso que conduce a la reformación del estado original del motor también consume cantidades importantes de energía. Todos estos motores son distintos entre sí de acuerdo con las tareas mecano-químicas que realizan, sin embargo comparten ciertas propiedades que pueden ser estudiados bajo modelos generales [1, 2].

Se ha observado que estos motores usan, la energía almacenada en moléculas de ATP/GTP o bien gradientes electro-químicos (iones calcio) como *fuerzas conductoras* de su movimiento, pero no ambas. Con excepción de una proteína que está formada por dos motores rotatorios el denominado F_1 y el F_o , cada uno de estos motores gira en posición opuesta al otro. El motor F_1 usa ATP y el F_o usa el gradiente electro-químico para girar en dirección contraria. El motor molecular conformado por ambos es llamado F_oF_1 ATPasa y se encuentra dentro de las fábricas de combustible celular las mitocondrias. El mecanismo de este motor ha sido ampliamente estudiado [3]. En el Apéndice A se hablará con más detalle de estos motores moleculares presentes en las células. La gran variedad de ciclos que estas máquinas efectúan son posibles gracias a la isomerización³ de sus componentes.

La transferencia de cargas eléctricas es un punto clave en la isomerización de estos sistemas y conducen a la generación de trabajo. Esta transferencia de cargas requiere energía entrante para ocurrir. Existen muchas maneras de proporcionar tal energía al sistema, tal como: energía térmica, cinética, electro-química o electromagnética. En el ciclo de la fotosíntesis, estas transferencias de carga son posibles mediante la absorción de luz. Dado que el ciclo de la fotosíntesis es muy importante para el sustento de la vida, el tratar de emularlo es muy importante. Un gran número de trabajos experimentales en la transferencia de carga en procesos biológicos se ha realizado [?, 4, 5, 6, 7] y también teóricos [8, 9, 10, 11, 12] y también en sistemas inorgánicos [13, 14, 15, 16, 7].

Los rotaxanos no son las únicas máquinas supramoleculares que se han diseñado, con las nuevas técnicas de síntesis química [17, 18, 19, 20] es posible obtener un gran número de estos dispositivos que pueden ser controlados por fuerzas electro-químicas o foto-químicas tal como los pseudo-rotaxanos, catenanos, etc. Tales dispositivos sirven como bloques de construcción para el desarrollo de máquinas y ciclos más

³Las moléculas isómeras son aquellas que tienen exactamente los mismos componentes químico pero estos están presentes con una geometría distinta.

complejos [13, 21, 22]. Un ejemplo de esto es que se pueden sintetizar rotaxanos con más de tres estaciones los cuales han sido utilizado para sintetizar cadenas pequeñas de péptidos [23], aunque de manera no tan eficiente como los mecanismos presentes en las células, de ahí que el poder controlar de manera más eficiente estas máquinas es algo de suma importancia. En las siguientes secciones explicaremos aspectos básicos de las leyes de funcionamiento de las máquinas moleculares, así como sus métodos de fabricación y profundizaremos en sus propiedades químicas.

2.1.1. Escala molecular y fuerzas estocásticas

Una diferencia fundamental entre las máquinas macroscópicas y las máquinas moleculares es que éstas últimas están sujetas a interacciones Brownianas debido a su tamaño y éstas fuerzas cobran importancia en su operación. Por ejemplo la catálisis enzimática depende del cruce de barreras energéticas [poner potencial doble] y este cruce puede ser conducido por fluctuaciones térmicas.

De manera similar la fuerza y trabajo que estas máquinas moleculares generen dependerá de procesos difusivos conducidos térmicamente, tal comportamiento debe ser estudiado con la herramienta adecuada. En el Capítulo 5 se dará una introducción a la metodología de los procesos estocásticos, lo cual nos servirá para calcular ciertas propiedades de dichos sistemas tal como los tiempos de transición entre estados conformaciones que permiten el funcionamiento de las máquinas moleculares.

2.2. Nanotecnología y máquinas supramoleculares

Para el desarrollo de la nanotecnología es de gran interés el lograr replicar sistemas como los antes mencionados. En este campo los catenanos, pseudo-rotaxanos y rotaxanos son los primeros desarrollos que lograron emular las funciones de los motores moleculares. En nuestro trabajo nos enfocaremos en modelar el funcionamiento de rotaxanos. Una de las razones para esto es por que puede catalizar muchas reacciones químicas mientras este se desplaza por su eje de manera similar a la hidrólisis que realizan las kinesinas [22].

El usar estas máquinas como bloques de construcción de sistemas más complejos es una de las direcciones del desarrollo tecnológico. Estos sistemas deberán ofrecer propiedades químicas y físicas específicas para realizar la labor por la cual fueron desarrolladas, en los siguientes párrafos se hablara de manera expresa algunas de las técnicas que llevaron a la síntesis de estas moléculas.

El nombre rotaxano significa rota sobre su eje, los catenanos por su parte significan cadenas, estas son moléculas conformadas por anillos conectados entre si cual

eslabones de cadena.

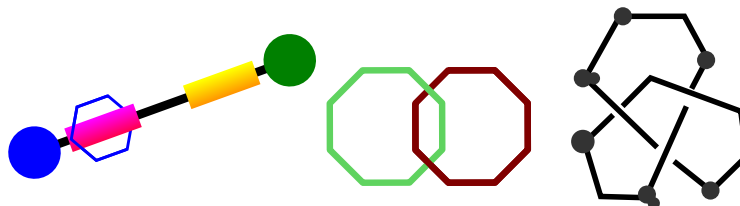


Figura 2.2: Esquema máquinas supramoleculares. Izquierda rotaxano, centro catenano, derecha knot.

2.2.1. Topología

Uno de los puntos clave en todo motor molecular es su capacidad de isomerizarse, es decir adquirir distintas conformaciones, químicamente hablando el isómero se define como aquellas moléculas que contiene las mismos átomos y tipos de enlaces pero en secuencia distinta isómero conformaciones. Otro tipo de isómeros se pueden formar variando los ángulos y planos en los que los enlaces aparecen estos isómeros son estereo-isómeros.

En 1960 Wasserman sintetizó el primer catenano conformado sólo por dos anillos, esta molécula contiene los mismos átomos y enlaces que los anillos por separado, sin embargo químicamente sus propiedades son completamente diferentes de las de los anillos sueltos [20]. Este hecho llevó al descubrimiento de la topología supramolecular [24] y al acuñamiento del término isómero topológico. Un isómero topológico es aquel que puede ser llevado de un isómero a otro mediante deformaciones que no rompan uniones o atraviesen partes de la molécula, en esta definición se vuelve evidente que los anillos sueltos y el catenano no son topológicamente equivalentes.

En el caso de los rotaxanos, notamos que los dominios voluminosos presentes en los extremos del eje los cuales previene que el anillo se salga del eje de la molécula no presentan ningún inconveniente topológico para invertir al rotaxano en un pseudo rotaxano, por lo cual el rota y el pseudo son isómeros topológicos, sin embargo físicamente el anillo se rompería al tratar de deformarlo para librar dicha barrera, al menos que el grupo voluminoso no fuera tan grande en comparación con el anillo.

Al combinar estos tipos básicos de máquinas se pueden obtener objetos con topologías más complejas.

2.2.2. Síntesis de catenanos y rotaxanos

Actualmente existen varias formas de sintetizar rotaxanos, una de la primeras es conocida como síntesis estadística, la técnica como su nombre lo indica está simplemente basada en la probabilidad estadística de generar la topología deseada en una solución concentrada de componentes básicos (ejes y anillos). Como se menciona antes fue en 1960 que se sintetizó el primer catenano por el método estadístico y como Wasserman sugirió este tipo de síntesis es más factible de realizar si el anillo es grande, el primer catenano fue denominado (34,34)catenano ya que contenía dos anillos, cada uno de estos posee 34 átomos de carbonos, durante esta síntesis se obtuvieron muy pocos catenanos.

En 1967 Harrison y Harrison reportaron la primer síntesis de rotaxano [25]. Actualmente tras más de 4 décadas de avances en química supramolecular, los químicos ahora pueden *programar* los componentes de moléculas más complejas para diferenciarse y reconocerse entre ellas, de modo que ahora la síntesis es más efectiva, a esta metodología se le conoce como síntesis por plantilla [26, 18, 27].

Este método de síntesis está inspirado en la replicación de ADN en la cual una de las ramas de la doble hélice actúa como plantilla para generar la nueva molécula [28]. En el caso de la síntesis de rotaxanos se han desarrollado tres formas de ensamblaje por plantillas mostradas en la figura 2.3.

Estas estrategias han permitido la síntesis de sistemas de gran complejidad, los cuales pueden actuar como máquinas, interruptores e incluso componentes de memoria.

Otro método de síntesis es usar las propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas de los componentes básicos para que estos se auto ensamblen en la forma deseada tal como ocurre naturalmente en sistemas como la formación de membranas lipídicas y vesículas.

2.2.3. Movimiento en catenanos y rotaxanos

Controlar la localización de anillos ya sea en catenanos o en rotaxanos entre dos o más sitios no equivalentes es de gran importancia para el desarrollo de dispositivos constituidos por este tipo de máquinas que operen en la nanoescala. Un gran tipo de movimientos son accesibles para los catenanos y rotaxanos. Tales movimientos como el simple giro de los anillos sobre su eje, el movimiento de uno de los anillos alrededor del otro en un catenano, o la traslación del anillo entre un sitio y otro del eje del rotaxano son ejemplos de estos movimientos. En los rotaxanos también es posible que el anillo cambie su orientación respecto al eje del rotaxano mientras se traslada

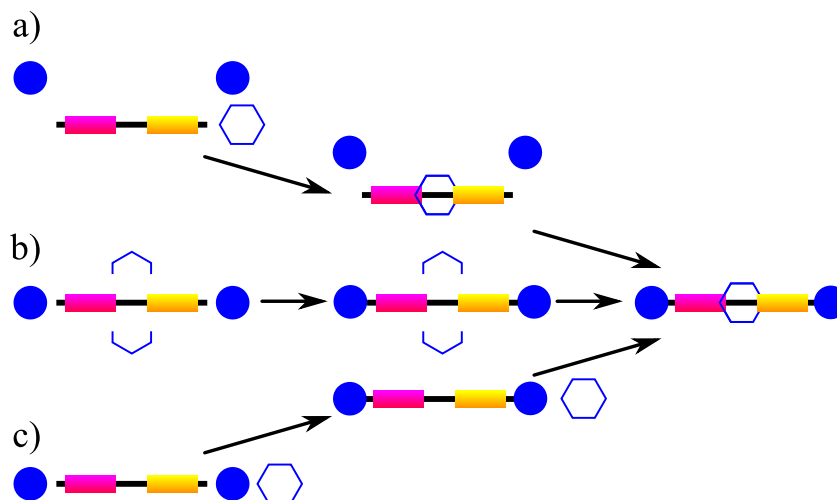


Figura 2.3: Esquema de síntesis de rotaxano. a) síntesis por captura . b) por clipping. c) por solapamiento.

o simplemente permanece en un sitio del eje, estos movimientos son generados por fuerzas de origen químico, electro-químico y fotónico [21, 29].

En particular nosotros estudiaremos la traslación del anillo del rotaxano a lo largo del eje entre sitios (estaciones) grupos funcionales donde el anillo puede permanecer localizado bajo ciertas condiciones.

Movimiento por fuerzas químicas y electro-químicas

En el caso de que sólo fuerzas químicas provoquen el desplazamiento del anillo, el estímulo que provoca este desplazamiento es usualmente la adición de una base o un ácido [13], aquí los puentes de hidrógeno formados entre los agentes externos y el anillo predispondrán al anillo a estar en uno de los sitios del eje.

En el caso de fuerzas electro-químicas pensemos que uno de los sitios presenta grupos metálicos, estos agentes son susceptibles a procesos de oxidación-reducción [30] con lo cual la afinidad química efectiva entre uno de los sitios y el anillo puede cambiar, de manera tal que el anillo migre a otro sitio que tras la reacción redox posea una mayor afinidad con el anillo.

Traslación fotoinducida

En este caso radiación electromagnética incidente (luz) puede excitar electrones de uno de los sitios y permitir un reacomodo de cargas lo cual nuevamente cambia la afinidad efectiva entre los sitios y el anillo promoviendo la migración del anillo hacia el sitio con mayor afinidad. Un ejemplo de esto ocurren el poli(2)rotaxano [31] molécula conformada por un anillo de bencilamina (C_7H_9N)⁴ y que cuenta con dos sitios A_1 y A_2 (estaciones receptoras de electrones) en los cuales hay enlaces de hidrógeno, aquí la incidencia de fotones genera un efecto conocido como fotoreducción lo cual aumenta la afinidad con el enlace de hidrógeno en el sitio A_2 este cambio de afinidad es la fuerza que conduce al anillo a migrar entre los sitios. tras el reacomodo de cargas y si la fuente de radiación se apaga el anillo regresa a su posición original.

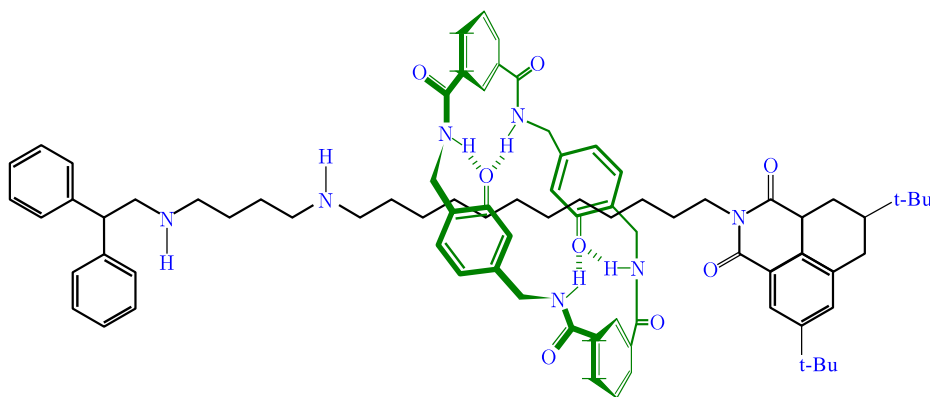


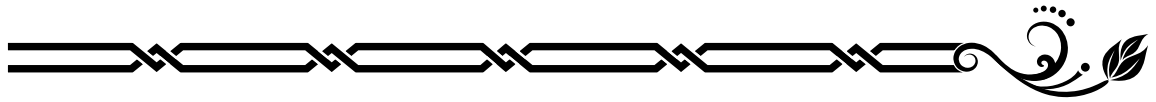
Figura 2.4: Esquema de una molécula poli(2)rotaxano.

Las aplicaciones nanotecnológicas de esos grupos de máquinas son grandes no sólo como componentes mecánicos en la nano escala sino también como componentes de materiales inteligentes sensores o componentes de memoria para desarrollos computacionales. En los siguientes capítulos presentaremos las herramientas necesarias para dar una descripción físico-química de este tipo de motores.

⁴Constituido por dos grupos funcionales un anillo aromático Bencilo $C_6H_5-CH_2$ y un grupo Amina NH_2

Capítulo 3

Interacción luz materia trabajos previos



La descripción de cómo interactúa la luz (radiación) con la materia es un trabajo que ha sido ampliamente estudiado desde hace tiempo. Uno de los primeros trabajos, y quizás el más importante fue el concluido por Planck en 1900. El cual da el primer tratamiento teórico de la absorción y emisión de luz en un cuerpo en términos cuánticos.

3.1. Cuerpo Negro

El concepto de *Cuerpo Negro* fue introducido por primera vez por Kirchhoff en 1860, y hace referencia a un cuerpo *hipotético* el cual es capaz de absorber luz en cualquier longitud de onda, es decir, es un *absorber perfecto*. Está característica de absorber luz en cualquier frecuencia lo hace a la vez un emisor perfecto o *cuerpo blanco*, a la luz emitida por el cuerpo-negro se le denomina radiación de cuerpo-negro.

La radiación de cuerpo-negro es en realidad un gas de fotones los cuales no interactúan entre ellos, un sistema de bosones. Por lo cual la distribución de fotones con energía $\epsilon = h\nu$ debe seguir la estadística de Bose

$$n_\nu = [e^{h\nu/K_B T} - 1]^{-1} . \quad (3.1)$$

Ahora bien, para determinar correctamente la densidad total de estados por unidad de volumen dn , debemos tomar en cuenta las siguientes consideraciones: los estados de polarización del vector de onda \vec{k} y el número de modos de oscilación en un

intervalo en el espacio k de volumen $dk_x dk_y dk_z / (2\pi)^3 = |\vec{k}|^2 dk / (2\pi)^3$. Con estas consideraciones y recordando que $2\pi\nu = c|\vec{k}|$ tenemos

$$dn = \frac{2|\vec{k}|^2 dk}{(2\pi)^3 [e^{h\nu/K_B T} - 1]} = \frac{2(2\pi)^3 \nu^2 d\nu}{(2\pi)^3 c^3} [e^{h\nu/K_B T} - 1]^{-1}, \quad (3.2)$$

la relación anterior no es más que el número de estados cuánticos de fotones con frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$, el factor de 2 toma en cuenta los dos posibles estados de polarización del fotón, permitidos por un cuerpo negro. La energía de estos estados es $h\nu dn = I^*(\nu, T) d\nu$

$$I^*(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^3} [e^{h\nu/k_B T} - 1]^{-1}. \quad (3.3)$$

Un análisis de unidades de la expresión de arriba muestra que I^* tiene unidades de acción por unidad de volumen por ángulo sólido $[[J s m^{-3} sr ad^{-1}]]$. En la práctica uno sólo puede medir energía por unidad de área por ángulo sólido, por lo que definimos $I(\nu, T) = cI^*(\nu, T)$

$$I(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} [e^{h\nu/k_B T} - 1]^{-1}, \quad (3.4)$$

que es la intensidad emitida por el cuerpo negro para cualquier frecuencia a una temperatura dada que tiene unidades $[[J m^{-2} sr ad^{-1}]]$ [32]. Dicha distribución tiene una frecuencia máxima ν_{max} a la cual se alcanza el máximo de intensidad a cierta temperatura (temperatura de cuerpo-negro). Esta temperatura aumenta a medida que la frecuencia máxima aumenta. Así, se dice que si un cuerpo emite con un máximo en cierta frecuencia, la radiación está a una temperatura equivalente de cuerpo-negro [33]. Tal temperatura se puede calcular directamente despejando la ecuación (3.4), con lo que obtenemos

$$T_r = \frac{h\nu_{max}}{k_B} \frac{1}{\ln \left| 1 + \frac{2h\nu_{max}^3}{c^2 I_{max}} \right|}. \quad (3.5)$$

3.1.1. Ley de Stefan-Boltzmann

La ley de Stefan-Boltzmann establece la relación entre el flujo de radiación y la temperatura del cuerpo que emite radiación. La ley establece

$$u = \sigma T^4, \quad (3.6)$$

donde σ es una constante y $u = \int_0^\infty I(\nu) d\nu$. La constante puede ser deducida a partir de la ley de Planck. Integremos la ecuación (3.4) en todas la frecuencias, a través de su expansión en series

$$u = \int_0^\infty \frac{2h\nu^3}{c^2} [e^{h\nu/k_B T} - 1]^{-1} d\nu = \frac{2h}{c^2} \int_0^\infty (e^{h\nu/k_B T} + e^{2h\nu/k_B T} + e^{3h\nu/k_B T} + \dots) \nu^3 d\nu, \quad (3.7)$$

como notamos se debe realizar la integral $\int_0^\infty \nu^3 e^{-h\nu/k_B T}$, esta integral da como resultado $6 \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4$, con lo que la ecuación (3.7) da por resultado

$$u = \frac{12h}{c^2} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 \alpha, \quad (3.8)$$

con $\alpha = \sum_{i=1}^\infty \frac{1}{i^4} = 1.0823$, así encontramos que $\sigma = \frac{12\alpha k_B^4}{h^3 c^2}$, conocida como constante de Stefan-Boltzmann¹.

3.1.2. Ley de Wien

Una forma de modelar un cuerpo negro es pensar en una cavidad de volumen V la cual encierra radiación y sus paredes se encuentran fijadas a la temperatura T . En estas condiciones la radiación se encuentra en equilibrio dentro de la cavidad. Si a dicha cavidad se le realiza una pequeña perforación, tal que el equilibrio no se vea perturbado, a través de dicho agujero puede entrar radiación que será reflejada dentro de la cavidad por sus paredes hasta ser absorbida prácticamente en su totalidad. La pequeña cantidad de radiación que logre escapar por el pequeño agujero no dependerá de la geometría de la cavidad sólo de la temperatura, es decir la densidad de energía u será sólo función de la temperatura.

Por otra parte para radiación isotrópica a partir de la ecuaciones de Maxwell se conoce el siguiente resultado sobre la presión de radiación $p_\nu = \frac{1}{3}u_\nu$ [34, 35]. Si suponemos que la cavidad está aislada, no intercambia calor, los procesos adiabáticos dentro de la cavidad obedecen la siguiente ecuación [35, 36]

$$p^{3/4} V = cte. \quad (3.9)$$

¹En todas nuestras deducciones hemos usado $I(\nu, T)$ en unidades de $srad^{-1}$, en caso de hacer una integración sobre el ángulo sólido, el factor que aparece en vez de 12α es $48\pi\alpha$.

Combinando la ecuación anterior con la ley de Stefan-Boltzmann (3.6) se obtiene el siguiente resultado.

$$T^3V = cte. \quad (3.10)$$

Si ahora consideramos una expansión *isotérmica* de la cavidad, la radiación dentro de la cavidad deberá ser tal que sólo ondas de longitud de onda proporcionales a la dimensión de la cavidad sobrevivirán al proceso de expansión, en particular la longitud de onda máxima permitida dentro de la cavidad cumple

$$\lambda_{max} \propto V^{1/3} \Rightarrow \nu_{max}^3 V = cte, \quad (3.11)$$

dividiendo (3.11) por (3.10) obtenemos la ley de Wien

$$\frac{\nu_{max}}{T} = cte \text{ ó } \lambda_{max} = \frac{cte}{T}. \quad (3.12)$$

3.1.3. Cuerpo Gris y No-Gris

Todos los resultados anteriores son válidos sólo para el cuerpo-negro. Sin embargo como se ha mencionado anteriormente no existen cuerpos negros perfectos. Una aproximación muy buena a un cuerpo negro es un *cuerpo gris*. En un cuerpo gris se sigue cumpliendo que $\frac{\epsilon}{\alpha} = cte$, pero $\epsilon_{gb} < \epsilon_{bb}$, donde $\epsilon_{bb} = 1$ es la emisividad del cuerpo negro y ϵ_{gb} la del cuerpo gris. En el caso más real (cuerpos no grises) la emisividad depende de la longitud de onda incidente, así como el ángulo sólido de emisión y la temperatura $\epsilon(\lambda, T, \Omega)$.

3.2. Ley de Beer-Lambert

La ley de Beer-Lambert cuantifica la cantidad de luz absorbida por un medio, en base a la intensidad de luz incidente sobre el cuerpo y la cantidad de luz transmitida por el mismo. La cantidad de luz absorbida será proporcional a la longitud del medio, a la concentración de partículas fotoactivas presentes en el medio y al coeficiente de absorción del material, el cual dependerá del tipo de luz con el que interactúe y propiedades intrínsecas del material.

Supongamos que hacemos incidir luz de intensidad I en el material, el cual posee una concentración de partículas fotoactivas n , con coeficiente de absorción α . La luz atraviesa una sección diferencial dx , al salir del medio la intensidad de luz

habrá sufrido una disminución² diferencial dI

$$dI = I(-\alpha n)dx, \quad (3.13)$$

la ecuación diferencial de arriba tiene por solución

$$\ln(I) \Big|_{I_o}^{I_t} = -\alpha n x \Big|_0^{\ell} \implies \frac{I_t}{I_o} = e^{-\alpha n \ell}, \quad (3.14)$$

si definimos la *absorbancia* A como $A = \alpha n \ell$, la ley de Beer-Lambert queda expresada como

$$I_t = I_o e^{-A}, \text{ o bien } A = -\log_{10}(I_t/I_o). \quad (3.15)$$

Debemos notar que el coeficiente de absorción α es en general una función de la composición química del material, así como de las propiedades de la luz incidente, frecuencia y polarización, $\alpha(n_i, \nu, \vec{k})$. Esta ley fue descubierta independientemente (y de distintas maneras) por Pierre Bouguer en 1729, Johann Heinrich Lambert en 1760 y August Beer en 1852.

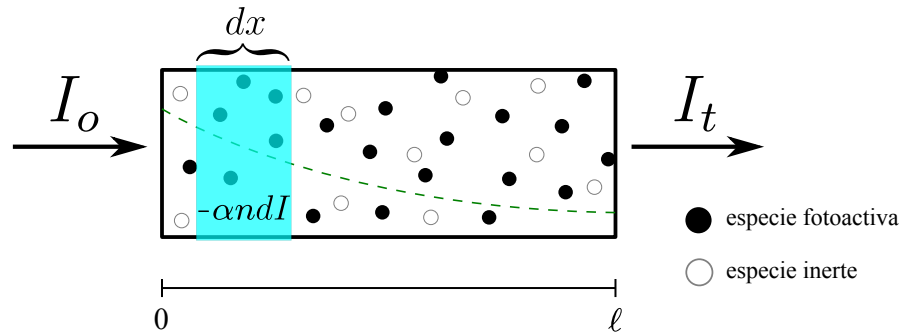


Figura 3.1: Representación del proceso de absorción de luz en medio, a partir del cual se deduce la ley de Beer-Lambert.

²En esta deducción se hemos supuesto que no hay luz reflejada por el medio ($I_o = I_a + I_t$), de considerarse tal caso con reflexión se debe cumplir $I_o = I_r + I_a + I_t$.

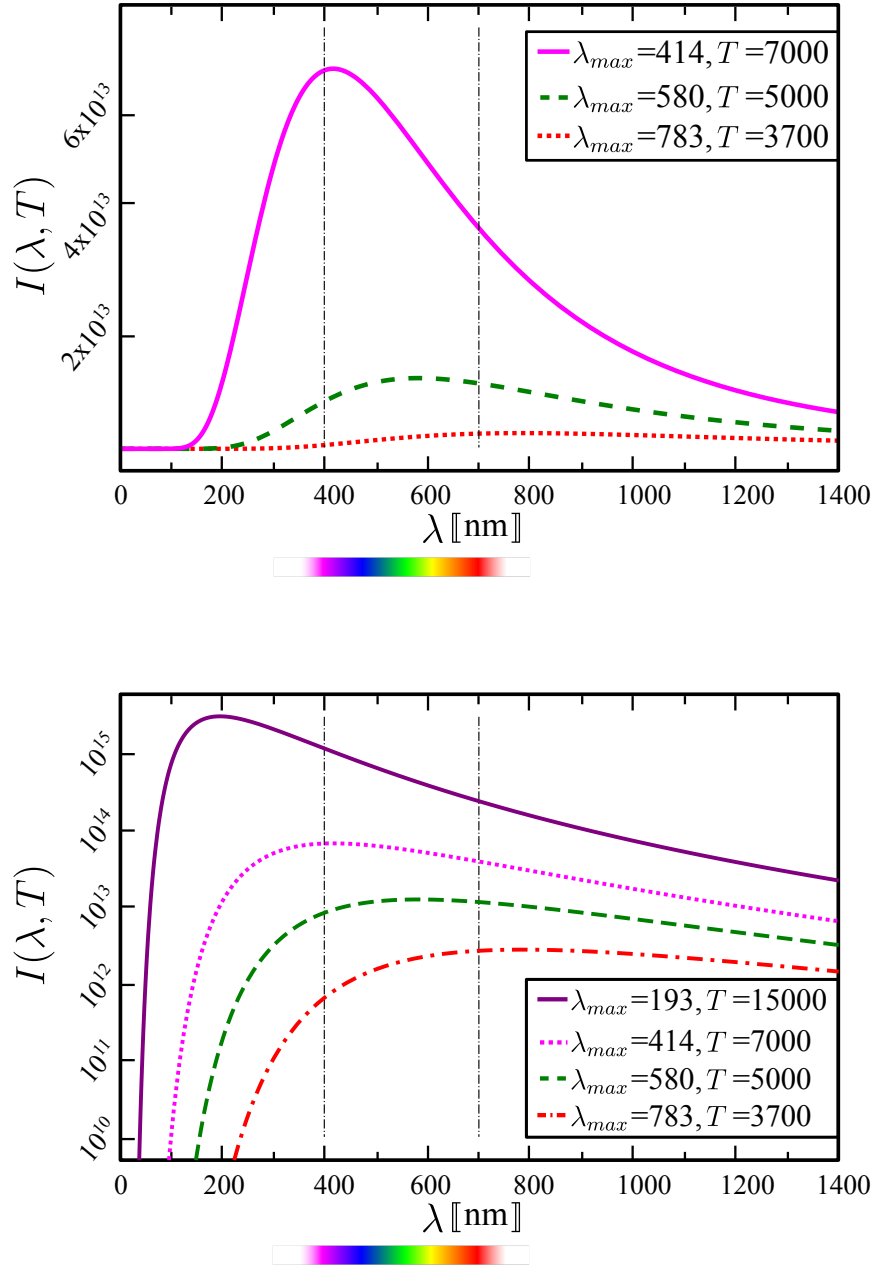


Figura 3.2: Intensidad de luz emitida por un cuerpo negro a distintas temperaturas. Abajo representación semilog.

3.3. Otras expresiones para el potencial fotoquímico

3.3.1. Producción de entropía en un campo de radiación electromagnética

Un sistema el cual absorbe un espectro arbitrario de luz incidente y a su vez emite otro espectro de luz y calor, se encuentra en un estado estacionario, donde el flujo entrante de energía (luz) es compensado por el flujo saliente (luz+calor). Estos sistemas de acuerdo con las leyes de la termodinámica fuera de equilibrio obedecen el principio de máxima producción de entropía. En el caso particular en que el cuerpo sólo emite calor (potencial químico nulo), el sistema se convierte en lo que comúnmente se conoce como *radiación del cuerpo negro*, este caso fue estudiado por Planck a inicios del siglo XX [33].

En el caso $\mu \neq 0$, el cual puede depender de la frecuencia de excitación $\mu(\omega)$, y para asegurar que la segunda ley de la termodinámica se cumpla, pedimos $\hbar\omega - \mu(\omega) > 0$ y $\mu(\omega) \ll \hbar\omega$. Así para un cuerpo a temperatura T_o , la intensidad de radiación incidente debida al flujo de fotones a T_i en una área \mathcal{A} a través del ángulo sólido Ω es:

$$I_{i,\mathcal{A},\omega} = \frac{(\hbar\omega)^2}{4\pi^3 c^2 \hbar^2} \left[e^{\beta_i(\hbar\omega - \mu_i(\omega))} - 1 \right]^{-1}, \text{ con } \beta_i = 1/k_B T_o, \quad (3.16)$$

donde c es la velocidad de la luz en el medio $c = c_o/\nu$ con ν el índice de refracción³, μ_i es el potencial de la radiación incidente, que para el caso de radiación electromagnética resulta ser el potencial electro-químico. En el caso de radiación térmica (Planck) $\mu_i = 0$.

Como es sabido parte de la luz incidente siempre es reflejada y otra es absorbida por el cuerpo, la intensidad de luz absorbida es:

$$I_a = \int_{\mathcal{A}} \int_{\Omega=0}^{2\pi} a(\omega) I_{i,\mathcal{A},\omega} d\Omega d\mathcal{A}, \quad (3.17)$$

donde $a(\omega)$ es el coeficiente de absorptividad [37]. La energía absorbida cuantificada por I_a excitará los electrones del material generando un potencial químico no nulo

³En particular si la luz pasa por más de un medio con distintos índices de refracción, el ángulo sólido se comprime como: $\Omega' = \Omega(\nu/\nu')^2$, de este resultado se puede derivar la ley de Snell (Planck 1906).

de los mismos μ_e , este potencial dará lugar a la producción de fotones que serán emitidos con la siguiente intensidad:

$$I_e = \int_{\mathcal{A}} \int_{\Omega=0}^{2\pi} a(\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{4\pi^3 c^2 \hbar^2} \left[e^{\beta_o(\hbar\omega - \mu_e(\omega))} - 1 \right]^{-1} d\Omega d\mathcal{A}, \quad (3.18)$$

en la expresión anterior el valor de μ_e es desconocido y además la absorptividad depende de μ_e (Stern 1963), sin embargo tal dependencia es despreciable si $\hbar\omega - \mu_e \gg k_B T_o$ (Würfel 1982)

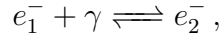
Entropía del estado estacionario

El desarrollo anterior es útil, sin embargo en sistemas como semiconductores si todos sus electrones de valencia y conducción están en equilibrio con los fonones, el potencial químico μ_e no depende de la frecuencia [38], estos tipos de estado tendrán una producción de entropía distinta a los que si dependen de la frecuencia[39].

Dado que el sistema ya sea gaseoso o un estado condensado está formado por átomos, se puede mostrar que el numero de electrones excitados con cierta energía ϵ es:

$$n(\epsilon) = D(\epsilon) \left[e^{\beta_o(\epsilon - \eta(\epsilon))} + 1 \right], \quad (3.19)$$

con η el potencial electro-químico definido previamente. De modo que a un nivel más básico las reacciones fotoquímicas se pueden siempre describir sólo como:



si la reacción ocurre cercana al equilibrio el potencial químico del fotón se puede expresar por:

$$\mu_\gamma = \eta(\epsilon_2) - \eta(\epsilon_1) = \mu_e(\hbar\omega), \quad (3.20)$$

la expresión para el potencial μ_e debe ser una función univaluada de $\hbar\omega$. Es fácil ver que pueden existir infinidad de pares de energías ϵ_i, ϵ_j tales que $\hbar\omega = \epsilon_i - \epsilon_j$, sin embargo $\mu(\epsilon_i) - \mu(\epsilon_j) \neq \mu(\epsilon_2) - \mu(\epsilon_1)$ si $i \neq 2$ y $j \neq 1$, este simple hecho nos indica para sistemas en los que para algún $\mu(\epsilon_i) - \mu(\epsilon_j) = 0$ la transición está prohibida.

Dado que el sistema es estacionario la entropía del cuerpo no cambia en el tiempo, $\sigma_{tot} = 0$, el flujo de entropía entrante es debido sólo a la luz incidente, mientras que el flujo de entropía saliente es debido a la radiación emitida

$$J_S^a = \sigma_i I_a, \quad (3.21)$$

donde la producción de entropía debida a la luz incidente σ_i es [38]

$$\sigma_i = \frac{\hbar\omega - \mu_i(\omega)}{T_i} \frac{d\xi}{dt} - k_B \left[e^{\beta_i(\hbar\omega - \mu_i)} - 1 \right] \ln \left[1 - e^{-\beta_i(\hbar\omega - \mu_i)} \right] \frac{d\xi}{dt}. \quad (3.22)$$

Al comparar la Eq. (3.22) con la definición de producción de entropía de un sistema electro-químico $\sigma_i = \frac{\tilde{A}}{T} \frac{d\xi}{dt}$ se puede definir una *afinidad fotoquímica*, de la cual se obtiene una forma para el potencial fotoquímico

$$\tilde{\mu}_{\gamma-chem} = \mu_i + \hbar\omega - k_B \left[e^{\beta_i(\hbar\omega - \mu_i)} - 1 \right] \ln \left[1 - e^{-\beta_i(\hbar\omega - \mu_i)} \right] \quad (3.23)$$

Si se toma la aproximación $\beta_1(\hbar\omega - \mu_i)$ pequeño, tanto el término exponencial como el logarítmico desaparecen y se recupera la primera aproximación $\tilde{\mu}_{\gamma-chem} = \mu + \hbar\omega$, la cual no es tan mala aproximación en la mayoría de los casos.

De igual forma el flujo saliente de entropía está dado por $J_S^e = \sigma_e I_e$ donde la producción de entropía emitida tiene una expresión similar a (3.22).

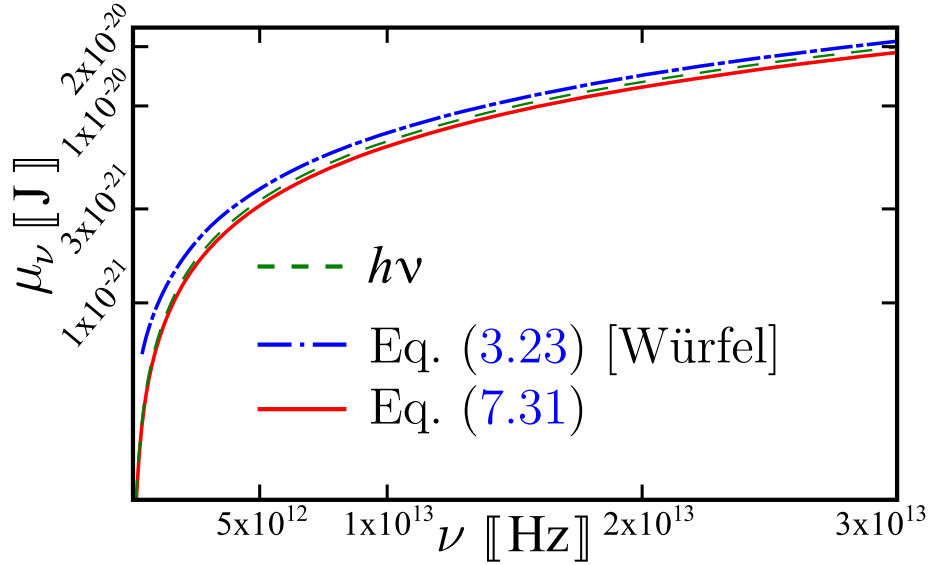
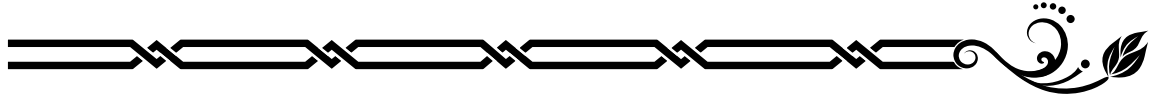


Figura 3.3: Gráfica semiLog de las distintas expresiones del potencial foto-químico. La ecuación (7.31) se discutirá más adelante en el capítulo 7.

Capítulo 4

La termodinámica irreversible lineal una herramienta para la modelación en biofísica química



En este capítulo se dará una breve introducción a la *Termodinámica Irreversible Lineal* (TIL), su fundamentación y sus aplicaciones en el tema específico que nos interesa y que constituye la base teórica de los modelos descritos en los siguientes capítulos. Esta teoría se formuló originalmente para estudiar procesos termodinámicos fuera del equilibrio (irreversibles) y como una extensión de la termodinámica de procesos reversibles.

Al igual que la termodinámica de equilibrio, la TIL se fundamenta en los principios de conservación de la energía y el aumento de la entropía. Pero a diferencia de su contraparte reversible, la TIL admite que las variables de estado, y en particular los potenciales termodinámicos, dependan del tiempo y la posición, teniendo como hipótesis principal la existencia del *equilibrio local*.

4.1. El equilibrio local

Supongamos que un sistema macroscópico se encuentra fuera del equilibrio termodinámico¹ y que podemos dividirlo en varios subsistemas de dimensiones mucho menores a las del sistema original, pero lo suficientemente grandes para poder definir cantidades termodinámicas en cada uno de ellos. Es decir si L es la dimensión del

¹Sus variables de estado varían en posición y tiempo.

sistema macroscópico, y la dimensión de cada subsistema es l debe cumplirse

$$1\text{Å} \ll l \ll L.$$

Donde Å es una medida de escala microscópica. El tamaño de l es tal que localmente se puede dar un tratamiento macroscópico a cada uno de los subsistemas, además el seccionamiento es tal que cada uno de los subsistemas por separado se supone en equilibrio, y para cada subsistema respecto a los subsistemas vecinos sus correspondientes estados de equilibrio alcanzados no varían mucho entre sí. Es decir, si nuestro sistema total denotado por \mathcal{S}_{Tot} está constituido por el conjunto de subsistemas s_i , entonces cada subsistema tiene una temperatura de equilibrio local T_i y $T_i \approx T_j$ con $i \neq j$, de igual manera con las demás variables de estado que caracterizan los subsistemas, es decir los gradientes de las variables termodinámicas no son muy grandes para subsistemas adyacentes, la figura 4.1 muestra esquemáticamente la idea.

El nivel de descripción comprendido entre Å y l corresponde a una escala *mesoscópica*, en la cual las cantidades termodinámicas fluctúan, en tal caso la TIL debé ser completada con una teoría de fluctuaciones termodinámicas, teoría llamada *Termodinámica de no-equilibrio Mesoscópica* (NEMT) si se desea una descripción de sistemas de dicha escala.

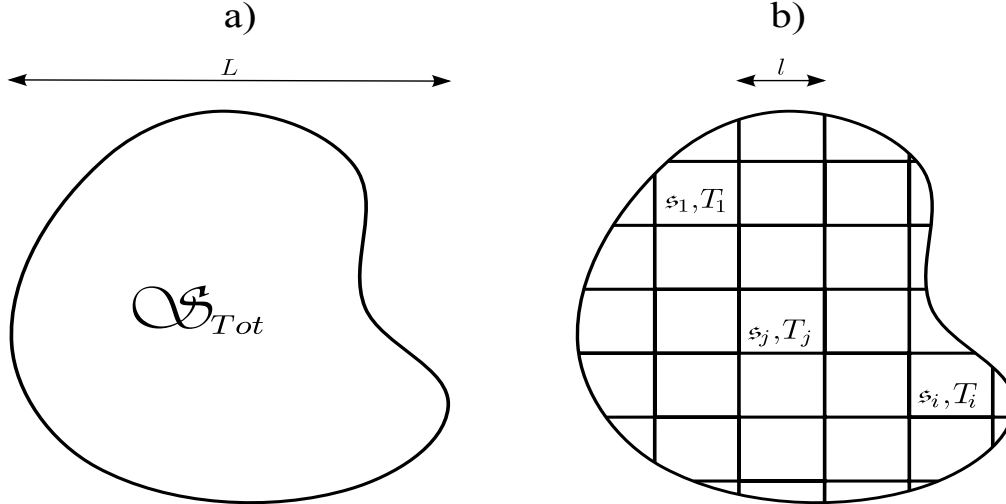


Figura 4.1: (a) Sistema total fuera de equilibrio, (b) Subsistemas cada uno en equilibrio local.

El concepto del equilibrio local (*l-eql.*) junto con la validez de la segunda ley de la termodinámica localmente nos permitirán aplicar el concepto de entropía a

sistemas alejados del equilibrio mediante ecuaciones de balance para las cantidades termodinámicas e hidrodinámicas, las cuales en forma local dependerán de la posición y el tiempo.

4.2. Producción y balance de entropía

Antes de discutir el concepto de entropía fuera de equilibrio y de introducir la ecuación de balance para la entropía, será conveniente recordar que el cambio de la entropía total de un sistema tiene dos contribuciones

$$dS = d_eS + d_iS, \quad (4.1)$$

donde el término d_eS es debido al intercambio de entropía del sistema con el exterior y d_iS es la producción de entropía debida a procesos irreversibles originados en el sistema.

La variación temporal de la entropía total del sistema en un volumen V arbitrario es

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \frac{\partial}{\partial t}(\rho s) dV, \quad (4.2)$$

donde s es la entropía específica del sistema definida como la entropía S por unidad de masa.

El intercambio de entropía con los exteriores se realiza mediante el flujo de entropía \vec{J}_s [40]

$$\frac{d_eS}{dt} = - \int_V \nabla \cdot \vec{J}_s dV. \quad (4.3)$$

La producción interna de entropía, puede expresarse en términos de la densidad de producción de entropía σ la cual por hipótesis debe cumplir con la segunda ley de la termodinámica

$$\frac{d_iS}{dt} = \int_V \sigma dV, \text{ con } \sigma > 0 \text{ por segunda ley.} \quad (4.4)$$

Al sumar las ecuaciones (4.3) y (4.4) e igualarlas con (4.2) obtenemos la siguiente expresión

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t}(\rho s) dV = - \int_V \nabla \cdot \vec{J}_s dV + \int_V \sigma dV, \quad (4.5)$$

que es válida para cualquier volumen arbitrario, de modo que

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho s) = -\nabla \cdot \vec{J}_s + \sigma, \quad (4.6)$$

que es en esencia una ecuación de balance para la entropía específica y vemos que tiene dos contribuciones una debida a un *flujo de entropía* y otra debida a la producción interna de entropía. Por otra parte para todo sistema macroscópico podemos introducir la entropía específica “s” como una función del tiempo y la posición $s(\vec{r}, t)$, esta entropía específica es la entropía “S” por unidad de masa. De la termodinámica sabemos que la entropía es función de las variables extensivas:

$$s(\vec{r}, t) = s(u(\vec{r}, t), v(\vec{r}, t), n_i), \quad (4.7)$$

donde “u” es la densidad de energía interna, “v” es el volumen específico y n_i es la fracción másica de la sustancia i , que en equilibrio satisface la ecuación de Gibbs,

$$du = Tds - pdv + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i. \quad (4.8)$$

Para encontrar el balance de entropía nos valdremos de dos hipótesis.

Hipótesis (1): Aunque el sistema global no esta en equilibrio, en el elemento de volumen existe el estado de *equilibrio local*, para el cual la entropía $s(u, v, n_i)$ es la misma que en equilibrio.

Hipótesis (2): La ecuación de Gibbs, continua siendo válida en ese elemento de volumen seguido a lo largo del movimiento de su centro de gravedad.

$$T \frac{Ds}{Dt} = \frac{Du}{Dt} + p \frac{Dv}{Dt} - \sum_{i=1}^n \mu_i \frac{Dn_i}{Dt}, \quad (4.9)$$

donde $\frac{D}{Dt}$ denota la derivada material o baricéntrica definida como

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla.$$

La forma explícita de la ecuación de Gibbs se obtiene al sustituir las ecuaciones de balance para “u”, \vec{v} y ρ_i [39, 40]. En el Apéndice B se muestra de manera explícita estos cálculos. El resultado en forma de una ecuación de balance es

$$\begin{aligned} \rho \frac{Ds}{Dt} = & -\frac{1}{T} \nabla \cdot \left[\vec{J}_q - \sum_{i=1}^n \mu_i J_i \right] - \frac{1}{T^2} \vec{J}_q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \vec{J}_i \cdot \left[T \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) - \vec{F}_i \right] \\ & - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \nabla \vec{v} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j^{chem} A_j, \end{aligned} \quad (4.10)$$

con A_j la afinidad de la j -ésima reacción química definida por $A_j = \sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i$. La afinidad química es la fuerza que conduce a las reacciones químicas, y será descrita en detalle en la sección 4.4. En la ecuación anterior se pueden identificar los siguientes términos, el flujo de entropía

$$\vec{J}_{s,tot} = \frac{1}{T} \left(\vec{J}_q - \sum_{i=1}^n \mu_i \vec{J}_i \right), \quad (4.11)$$

y la densidad de producción de entropía

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{J}_q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \vec{J}_i^D \left[T \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \vec{F}_i \right] - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \nabla \vec{v} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j^{chem} A_j, \quad (4.12)$$

donde \vec{J}_q es el flujo de calor, ∇T el gradiente de temperatura. \vec{F}_i la fuerza debido al campo al que está sometido del sistema. En esta ecuación (4.12) podemos identificar cuatro términos asociados a la producción de entropía, el intercambio de calor, los flujos viscosos, los procesos difusivos y un cuarto debido a las reacciones químicas. En la expresión anterior cada término debe ser mayor o igual a cero para que cumpla con la segunda ley. Debemos notar en la ecuación (4.11) los términos de la suma tiene el mismo carácter tensorial, de igual manera los términos en (4.12) esto de acuerdo al principio de simetría de Curie, el cual nos dice que para un material isotrópico *sólo se acoplan fuerzas y flujos del mismo carácter tensorial*. Las cantidades $J_{s,tot}$ y σ definidas por (4.11) y (4.12) respectivamente son exactamente las mismas que aparecen en la ecuación (4.6). La forma de la ecuación (4.12) permite identificar los flujos² y fuerzas termodinámicas que actúan sobre el sistema.

Así en el caso de las reacciones químicas, el flujo termodinámico asociado es J_j^{chem} , mientras que la fuerza termodinámica está dada por el cociente de la afinidad A_j sobre la temperatura T . En el caso de procesos difusivos el flujo asociado es \vec{J}_i^D y tiene como fuerza al gradiente del potencial químico μ_i dividido por la temperatura. Los dos ejemplos anteriores serán tratados con más detalle posteriormente en el inciso 4.4 y el Capítulo 5. En general todo flujo termodinámico \vec{J}_ϕ tiene asociado una fuerza termodinámica \vec{F}_ϕ , de modo que la densidad de producción de entropía puede ser

²Debemos aclarar que usamos la letra J para denotar a todos los flujos, y un subíndice para especificar el tipo de flujo que se trata, pero en el caso de flujos en el que intervienen más de una especie química como en flujos difusivos y químicos usamos el subíndice para denotar que especie produce el flujo y un superíndice para el tipo de flujo.

escrita como una suma de los productos entre un flujo y su correspondiente fuerza

$$\sigma = \sum_{\phi} \vec{F}_{\phi} \vec{J}_{\phi}. \quad (4.13)$$

4.3. Relaciones lineales

En sistemas cercanos al equilibrio, se puede hacer una teoría general que suponga que la relación entre las fuerzas termodinámicas y los flujos es lineal [41], es decir que los flujos son proporcionales de cierta manera a las fuerzas

$$\vec{J}_{\phi} \propto \vec{F}_{\phi}. \quad (4.14)$$

Como es usual, esta proporcionalidad es convertida en igualdad mediante la introducción de un coeficiente de proporcionalidad y en un esquema más general el flujo tiene la forma

$$\vec{J}_{\phi} = - \sum_{\varphi} \mathbb{L}_{\phi\varphi} \vec{F}_{\varphi}, \quad (4.15)$$

donde la matriz $\mathbb{L}_{\phi\varphi}$ es llamada matriz de coeficientes fenomenológicos o coeficientes de Onsager y donde el doble subíndice indica que fuerzas del tipo φ generan flujos del tipo ϕ . Tales fenómenos son conocidos como efectos cruzados tales como la termodifusión, el efecto Peltier, efecto Zebeck, etc. Pero para el fin de este trabajo nos enfocaremos a flujos producidos por una sola fuerza, del tipo $\vec{J}_{\phi} = -\mathbb{L}_{\phi\phi} \vec{F}_{\phi}$, tales como el flujo de calor

$$\vec{J}_q = -K \nabla T, \quad (4.16)$$

que es mejor conocido como ley de Fourier para la conducción térmica y muy especialmente en el flujo por difusión

$$\vec{J}_k^D = -D \nabla n_k, \quad (4.17)$$

conocida como ley de Fick, y los flujos de reacciones químicas

$$J_j^{chem} = \kappa_j A_j. \quad (4.18)$$

4.4. Cinética química

En la ecuación (4.12) el término debido a las reacciones químicas, será de particular interés en nuestro trabajo. Suponiendo un reactor químico a presión, temperatura

y volumen constante, sin flujos difusivos, la única contribución no nula a la producción de entropía es la que proviene de las reacciones químicas entonces tenemos

$$\sigma_{chem} = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^m J_j^{chem} A_j. \quad (4.19)$$

Si además estas reacciones no son acopladas $\sigma_{chem} \geq 0$ cumple con la segunda ley de la termodinámica. Partiendo de esta condición y suponiendo que los flujos son proporcionales a las fuerzas se encuentra que el flujo J_j^{chem} puede escribirse como $J_j^{chem} = \kappa_j A_j$ lo cual garantiza se cumpla la desigualdad siempre que κ_j sea positivo.

Para comprender mejor qué representa la afinidad A_j recordemos que en un esquema general de reacción tenemos



con ν_{ij} los coeficientes estequiométricos de la reacción j y por convención definimos que el lado izquierdo de la reacción corresponde a los reactivos y el lado derecho a los productos. Para una reacción química en equilibrio las fuerzas y los flujos se anulan es decir $J_j^{chem} = 0$, esto implica que la afinidad de la reacción es cero $A_j = 0$, es decir, en equilibrio la tasa de producción y consumo de las especies químicas se compensan de modo que no hay una reacción neta como tal. Fuera de equilibrio hay una reacción neta hacia alguno de los lados de la ecuación (4.20) en tal caso el valor de A_j es distinto de cero. Esto quiere decir que la afinidad como su nombre lo indica nos indica *que tan afín es cierto reactivo a reaccionar*.

Por otra parte de la relación de Gibbs-Duhem a temperatura y presión constante, sabemos que en equilibrio G se minimiza, según

$$dG = \sum_{i=1}^r \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i = \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i = 0, \quad (4.21)$$

donde μ_i es el potencial químico por unidad de masa por unidad de mol y n_i es la fracción molar.

Introduciremos ahora una nueva variable, el grado de avance de una reacción ξ_j , definido como

$$dn_i = -\nu_{ij} d\xi_j. \quad (4.22)$$

Esta nueva variable nos indica como disminuye la concentración de la i -ésima especie química en proporción con su estequiometría³ para la j -ésima reacción. Al

³La definición de ξ en (4.22) sólo es válida en sistemas homogéneos.

sustituir (4.22) en (4.21) obtenemos

$$\sum_{i=1}^r \mu_i \nu_{ij} d\xi_j = 0,$$

y puesto que las variaciones de $d\xi_j$ son arbitrarias se sigue que

$$\sum_{i=1}^r \mu_i \nu_{ij} = 0, \quad (4.23)$$

siguiendo la estructura de (4.20) al distinguir entre reactivos (lado izquierdo de una reacción) mediante los coeficientes ν_{ij} y productos (lado derecho) con coeficientes primados ν'_{ij} , tenemos que en equilibrio⁴

$$\sum_{i=1}^r (\nu_{ij} - \nu'_{ij}) \mu_i = 0,$$

la expresión anterior es la definición formal de la afinidad de una reacción [42]

$$A_j \equiv \sum_{i=1}^r (\nu_{ij} - \nu'_{ij}) \mu_i. \quad (4.24)$$

Al sustituir (4.24) en la definición del flujo (4.18), tenemos

$$J_j^{chem} = \kappa_j \sum_{i=1}^r (\nu_{ij} - \nu'_{ij}) \mu_i, \quad (4.25)$$

suponiendo que las sustancias involucradas en la reacción se comportan de manera ideal, es decir como un gas ideal o una solución diluida, el potencial químico se puede expresar como

$$\mu_i = RT \ln \left(\frac{n_i}{n_i^{eq}} \right), \quad (4.26)$$

de manera que al sustituir (4.26) en (4.25) y utilizando las propiedades de la función logaritmo obtenemos

$$J_j^{chem} = \kappa_j RT \left\{ \ln \left[\prod \left(\frac{n_i}{n_i^{eq}} \right)^{\nu_{ij}} \right] - \ln \left[\prod \left(\frac{n_i}{n_i^{eq}} \right)^{\nu'_{ij}} \right] \right\}. \quad (4.27)$$

⁴El signo (-) para el coeficiente estequiométrico ν' esta dado por convención y puede verse la justificación en cualquier libro de química general o fisico-química.

Dado que las fracciones molares n_i 's están normalizadas $\sum_i n_i \leq 1$ su producto es mucho menor que 1 por lo que aproximando la función logaritmo por $\ln(x) \approx x - 1$ tenemos

$$J_j^{chem} = \kappa_j RT \left[\prod_i \left(\frac{n_i}{n_i^{eq}} \right)^{\nu_{ij}} - \prod_i \left(\frac{n_i}{n_i^{eq}} \right)^{\nu'_{ij}} \right]. \quad (4.28)$$

En este punto notemos que el coproducto de las n_i^{eq} es una cantidad constante así como RT , de modo que será útil absorberlas en unas nuevas constantes, definidas como

$$k_j = \kappa_j RT \prod_i (n_i^{eq})^{-\nu_{ij}} \quad \text{y} \quad (4.29)$$

$$k_{-j} = \kappa_j RT \prod_i (n_i^{eq})^{-\nu'_{ij}}.$$

Al realizar el cociente de k_j y k_{-j} encontramos la siguiente relación

$$\frac{k_j}{k_{-j}} = \frac{\prod_i (n_i^{eq})^{\nu'_{ij}}}{\prod_i (n_i^{eq})^{\nu_{ij}}}, \quad (4.30)$$

que no es más que la definición de la constante de equilibrio de una reacción química

$$K(T, p) = \frac{\prod_i (n_i^{eq})^{\nu'_{ij}}}{\prod_i (n_i^{eq})^{\nu_{ij}}}. \quad (4.31)$$

A partir de aquí las nuevas constantes k_j y k_{-j} serán nuestra definición de constante de velocidad o ritmo de la reacción. Al sustituir (4.29) en (4.28) tenemos.

$$J_j^{chem} = k_j \prod_i (n_i)^{\nu_{ij}} - k_{-j} \prod_i (n_i)^{\nu'_{ij}}, \quad (4.32)$$

recordando lo expuesto en las secciones previas podemos identificar el flujo químico J_j^{chem} , como $J_j^{chem} = d\xi_j/dt$ ⁵. Esta definición conduce a la ley de acción de masas

⁵Nuevamente esto sólo ocurre en sistemas homogéneos, por lo que el término Dn_i/Dt en (4.9) es solamente $\partial n_i/\partial t$.

formulada por primera vez entre 1864 y 1879 de forma empírica por Guldberg y Waage. Esta ley nos da una relación explícita entre la velocidad de reacción, las concentraciones de las especies químicas involucradas en la reacción y las constantes de ritmo de dicha reacción

$$J_j^{chem} = \frac{d\xi_j}{dt} = -\frac{1}{\nu_{ij}} \frac{dn_i}{dt} = k_j \prod_i^r (n_i)^{\nu_{ij}} - k_{-j} \prod_i^{r'} (n_i)^{\nu'_{ij}} \quad (4.33)$$

La ecuación (4.33) es la base de la toda la *cinética química* de reacciones elementales y será fundamental para el desarrollo del Capítulo 7 y 8. Por si misma la cinética química constituye una amplia rama de la química y la bioquímica y es de ayuda en la nanotecnología, en el Apéndice C se mostrarán con más detalles algunas de las aplicaciones y sus técnicas básicas de la cinética química.

Capítulo 5

Movimiento Browniano y procesos estocásticos



Se dice que un proceso es *estocástico*, si presenta un comportamiento aleatorio (azaroso). A los físicos del siglo XVIII les parecía ridículo que en un sistema físico presentase esta clase de comportamiento. Sin embargo, el posterior desarrollo de la física de ese siglo y del siguiente demostrarían que dichos comportamientos eran usuales en muchos fenómenos físicos y que una de las claves para el desarrollo y comprensión de la teoría atómica de la materia.

Ya a finales del siglo XIX se habían obtenido algunos resultados que indicaban una conformación molecular de la materia. Sin embargo en ese entonces no había estimaciones del número de Avogadro o de la constante de Boltzmann, y nadie había podido observar una molécula por medios ópticos [43]. Suponer un tamaño para las moléculas no mejoraba el panorama, ya que plantear el sistema de ecuaciones diferenciales para tales partículas diminutas, y tratarlas de forma determinista era incomputable en esa época.¹

Algunos científicos de la época se darían cuenta que en sistemas de partículas diminutas y con un gran número de las mismas, el conocer las trayectorias individuales de cada una era imposible e innecesario, y que por otra parte era de más utilidad el conocer el comportamiento colectivo del sistema, comportamiento representado en buena medida por las leyes de la termodinámica. Esta nueva forma de pensar pronto sentaría las bases para el desarrollo de la *Mecánica Estadística*, y quizá uno de los fenómenos físicos más importante que dieron luz a esta controversia, sea el

¹Aun hoy en día con las modernas supercomputadoras disponibles, tratar de simular sistemas con un número grande de partículas es una tarea difícil.

movimiento Browniano², ya que el estudio de este fenómeno no sólo demostró que la materia puede comportarse de manera aleatoria a escalas pequeñas, sino que también permitió estimar por primera vez la constante de Boltzmann así como el número de Avogadro y con esto estimar el tamaño de las moléculas.

5.1. Movimiento Browniano

La descripción de este fenómeno se originó al tratar de resolver el problema del movimiento de una partícula de polen en el agua. Este desplazamiento era ciertamente aleatorio ya que la partícula de polen no parecía seguir una trayectoria específica, véase la figura 5.1. Las primeras hipótesis planteadas alrededor de 1860 suponían que el extraño comportamiento de las partículas Brownianas se debía a colisiones de moléculas de agua con la partícula, y que dichas colisiones eran debidas al movimiento térmico. Sin embargo estas primeras explicaciones eran cualitativas y no

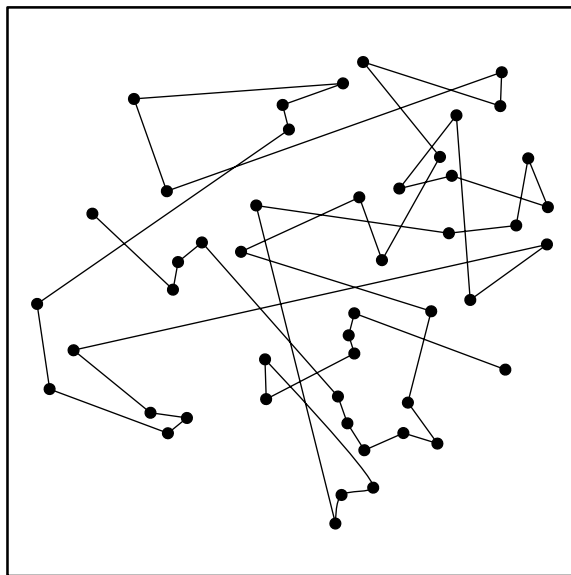


Figura 5.1: Desplazamiento en dos dimensiones de una partícula Browniana.

había experimentos cuantitativos. La primera explicación cuantitativa del fenómeno fue dada por Einstein ³.

²Estudiado por primera vez por el botánico Robert Brown.

³Hubo trabajos anteriores de igual importancia que el de Einstein sobre las partículas Brownianas, como el realizado por Thorvald N. Thiele en 1880 y el de Louis Bachelier en 1900, pero el

En esa época la naturaleza atómica de la materia aún era una idea controvertida. Einstein y Marian Von Smoluchowski dedujeron que si la teoría cinética de Boltzmann para los gases diluidos era correcta, entonces las moléculas de agua manifestarían movimientos aleatorios. Por lo tanto, las partículas pequeñas podrían recibir un número aleatorio de impactos, de fuerza y dirección aleatorias, en cortos períodos de tiempo. Este bombardeo aleatorio por las moléculas del fluido podría ser suficiente para que las partículas pequeñas se moviesen de la manera en que Brown había descrito. La idea esencial planteada por Einstein fue que, aunque los impactos eran en direcciones aleatorias, había una pequeña posibilidad que una cantidad suficiente de ellos fueran en una dirección definida (tal como la posibilidad de tirar 100 pares seguidos en un juego de dados) produciendo un desplazamiento neto y observable por los métodos ópticos de la época.

Afortunadamente, las matemáticas necesarias para describir el problema físico, el cálculo de probabilidades, ya habían sido ampliamente desarrolladas por los matemáticos. Soló había que dar una adecuada interpretación física a los parámetros probabilísticos. En lo siguiente presentaremos de manera sucinta las ideas básicas detrás de la descripción matemática del movimiento Browniano.

Pensemos en una partícula Browniana suspendida en cierto fluido de viscosidad η , restringida a moverse en una sola dimensión. Si registramos de manera discreta la posición de la partícula a distintos tiempos, de modo tal que tenemos N mediciones, $x_0(0), x_1(t_1), \dots, x_N(t_N)$ de la posición. Estas mediciones forman lo que en mecánica estadística se conoce como *ensamble* y debido a la naturaleza estocástica del problema las mediciones no serán reproducibles. Repitiendo el muestreo un número suficiente de veces, en principio deberíamos ser capaces de encontrar la distribución seguida por las $x_i(t)$ [44].

El ensamble de las x_i puede ser representado por un vector $\vec{x}(t)$ cuyas entradas son las x_i . La pregunta es, como podemos interpretar \vec{x} en términos probabilísticos

$$\varrho(\vec{x}, t). \tag{5.1}$$

Este camino es largo y en ocasiones demasiado complicado. En vez de eso pensemos que ocurre si en lugar de tratar de hallar la distribución de probabilidad de una sola partícula, lo que requiere un gran tiempo, realizamos una sola medición en el tiempo de la posición para un sistema con n partículas brownianas. En un sistema ergódico este camino es equivalente y es el modelo más simple del movimiento Browniano.

resultado obtenido por Einstein fue decisivo para aceptar la teoría atómica, de ahí que se reconozca más su obra.

5.2. Difusión

La difusión es un proceso físico irreversible en el que partículas materiales se introducen en un medio que inicialmente estaba ausente, aumentando la entropía del sistema conjunto formado por las partículas difundidas o soluto y el medio donde se difunden o disolvente [40]. Cada una de las partículas del soluto se comportan como una partícula Browniana y podemos suponer por su pequeño tamaño y baja saturación que no interactúan entre ellas.

En este caso nos interesa determinar como cambia la concentración de partículas en función de la posición y el tiempo. Para esto analizaremos al flujo de partículas J por unidad de tiempo en un área de control A . Si imponemos que las partículas de soluto sólo se desplazan en una dimensión de acuerdo a lo estudiado en el capítulo anterior, el flujo J deberá ser proporcional al cambio de la concentración de partículas n en esa dirección, en la forma

$$J_D = -D \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (5.2)$$

La ecuación (5.2) se conoce como la *Ley de Fick* de la difusión, formulada por el fisiólogo alemán Adolf Eugen Fick en 1855. No es de sorprender que el coeficiente de difusión D aparezca en la expresión como parámetro de proporcionalidad, lo que nos indica que el flujo de partículas por área por tiempo es directamente proporcional al valor de D . Notemos además que para una distribución original de partículas de soluto que se encuentren distribuidas no homogéneamente en el disolvente, la Ley de Fick nos indica que esta distribución tenderá a homogeneizarse con el paso del tiempo. Esto quiere decir que n no sólo varía en x sino que de hecho también varía en el tiempo, y lo hace en la forma

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} J_D, \quad (5.3)$$

que no es más que la ecuación de continuidad[40]. Si derivamos a la ecuación (5.2) respecto a x y usamos el resultado anterior obtenemos

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad (5.4)$$

que es la ecuación de difusión. Debemos notar que (5.2) y (5.4) son ecuaciones deterministas surgidas de un problema estocástico, y que (5.4) es análoga a la *Ley de Fourier* para la transmisión de calor, por lo que aceptará las mismas técnicas usadas para su resolución.

En un caso más general, tanto (5.2) como (5.4) pueden ser tratadas permitiendo que las partículas soluto se difundan en cualquier dirección e incluso teniendo más de una especie de soluto, en tal caso la ley de Fick y de difusión tendrán una forma vectorial [40].

Si las partículas están en presencia de un campo de fuerza $F = \nabla\Phi$, este campo creará un flujo uniforme extra determinado tanto por Φ como por la fuerza de fricción del fluido que contiene las partículas

$$J_{\Phi} = \frac{n\nabla\Phi}{m\beta}, \quad (5.5)$$

donde β es el coeficiente de fricción por unidad de masa del medio $\beta = 6\pi\eta/m$. Así el flujo total será

$$J = J_{\Phi} + J_D = \frac{n\nabla\Phi}{m\beta} - D\frac{dn}{dx}, \quad (5.6)$$

y la ecuación de difusión tomará la forma

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{d}{dx} \left(\frac{n\nabla\Phi}{\beta} \right) + D\frac{d^2n}{dx^2}. \quad (5.7)$$

Para cualquier distribución inicial de la densidad de partículas, a un tiempo suficientemente largo, estas alcanzarán el estado de equilibrio en presencia de un campo externo. Por ejemplo, en presencia de un campo gravitatorio surgirá un efecto de sedimentación en el equilibrio, con lo que la solución de (5.7) para el estado de equilibrio (no dependiente del tiempo) será [44]

$$n(x) = n_o e^{\Phi x/k_B T}, \quad (5.8)$$

con T la temperatura del fluido, n_o la concentración inicial, k_B la constante de Boltzmann y Φ es la fuerza de gravedad. Si sobre el sistema no se aplican fuerzas externas y el sistema es de extensión infinita, la distribución correspondiente se ensanchará indefinidamente.

Una relación importante que debe cumplirse para que el movimiento de las partículas ocurra de conformidad con las condiciones macroscópicas impuestas sobre el sistema es la siguiente:

$$D = \frac{k_B T}{m\beta}, \quad (5.9)$$

que es conocida como la *relación de Stokes-Einstein para la difusión* [45]. Esta relación es de suma importancia ya que tanto D como β y T son cantidades medibles y permiten dar un valor a la constante de Boltzmann k_B . Además, D y β son distintas

para cada tipo de partícula y fluido, por lo que también caracterizan el experimento. Una derivación más detallada y completa de (5.9) se encuentra en [45].

La importancia de estos los parámetros D y β se verá reflejado en todos los problemas cuyo tratamiento involucre en el fondo un comportamiento de partícula Browniana, tal como en fenómenos difusivos, de osmosis, de partículas coloidales y en suspensión. En particular, en el siguiente inciso discutiremos el movimiento Browniano a tiempos largos en el seno de un fluido estacionario el cual es bien descrito por un tipo de ecuaciones conocidas como ecuación de Langevin, así como por ecuaciones de tipo Fokker-Planck y de Smoluchowski [46].

5.3. Ecuación de Langevin

En física estadística, la ecuación de Langevin es una ecuación diferencial estocástica que describe el movimiento browniano en un potencial. Esta ecuación es fenomenológica⁴ y newtoniana⁵. Las primeras ecuaciones de Langevin que fueron estudiadas fueron aquellas en las que el potencial es constante, de forma tal que la aceleración a de una partícula browniana de masa m se expresa como la suma de la fuerza viscosa $f_f(t)$ que es proporcional a la velocidad de la partícula (ley de Stokes) [47]

$$f_f(t) = -\beta v(t), \quad (5.10)$$

donde β es el coeficiente de fricción por unidad de masa del fluido $\beta = 6\pi\eta a/m$ [47], y un término de ruido f_R . Esta cantidad representa el efecto de la serie continua de choques con los átomos del fluido que forma el medio, y al ser una fuerza de carácter aleatorio debe cumplir las siguientes condiciones probabilísticas [46]

$$\langle f_R(t) \rangle = 0, \quad (5.11)$$

$$\langle f_R(t)f_R(t') \rangle = B\delta(t - t'). \quad (5.12)$$

La ecuación (5.11) nos indica que el promedio de esta fuerza aleatoria es cero, mientras que (5.12) nos indica que aunque la fuerza promedia a cero, el ruido térmico tiene una magnitud no nula. El resultado (5.12) es conocido como *Teorema de Fluctuación Disipación* [46].

Dicho teorema enuncia que la magnitud de la fuerza aleatoria es proporcional a la temperatura del baño térmico. Como la correlación es proporcional a una función

⁴Una ecuación fenomenológica es aquella cuyos parámetros de dependencia son ajustados directamente con base en el experimento.

⁵Cumple la segunda ley de Newton.

Delta de Dirac, $\delta(t-t')$, esto implica que la dependencia en la temperatura debe estar asociada al parámetro $B = B(T)$. Finalmente usando el hecho de que la ecuación de Langevin es de tipo newtoniano podemos escribirla como

$$\frac{dv(t)}{dt} = -\beta v(t) + f_R(t). \quad (5.13)$$

Para encontrar la dependencia específica de $B(T)$ en la temperatura deberemos resolver la ecuación diferencial (5.13). La forma en que se resolverá la ecuación será mediante la aplicación de la transformada de *Laplace* la cual nos permitirá transformar la ecuación diferencial (5.13) con dominio en el tiempo a una ecuación algebraica en el dominio de frecuencia temporal:

$$\mathcal{L} \left\{ \frac{dv(t)}{dt} = -\beta v(t) + f_R(t) \right\}, \quad (5.14)$$

donde \mathcal{L} es el operador de la transformada de Laplace [48]. Si además fijamos condiciones iniciales para $v(t)$, según las propiedades de la transformada de Laplace para derivadas de funciones obtenemos:

$$\mathcal{L}\{-\beta v(t)\} = -\beta \tilde{v}(s),$$

$$\mathcal{L} \left\{ \frac{dv(t)}{dt} \right\} = s\tilde{v}(s) - v(0),$$

$$\mathcal{L}\{f_R(t)\} = \tilde{f}_R(s),$$

donde las funciones $\tilde{v}(s)$ y $\tilde{f}_R(s)$ son las respectivas transformadas de las funciones $v(t)$ y $f_R(t)$, y $v(0)$ la velocidad inicial impuesta por las condiciones iniciales del problema. Así podemos rescribir (5.14) de la siguiente manera

$$s\tilde{v}(s) - v(0) = -\beta \tilde{v}(s) + \tilde{f}_R(s).$$

Reordenando los términos tenemos

$$(s + \beta)\tilde{v}(s) = v(0) + \tilde{f}_R(s),$$

finalmente podemos despejar $\tilde{v}(s)$

$$\tilde{v}(s) = \frac{v(0) + \tilde{f}_R(s)}{s + \beta}.$$

Ahora podemos aplicar la transformada inversa de Laplace \mathcal{L}^{-1} para encontrar una expresión para $v(t)$

$$v(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{v(0) + \tilde{f}_R(s)}{s + \beta} \right\}, \quad (5.15)$$

para aplicar la anti-transformada en el lado izquierdo de la ecuación sólo hay que utilizar el teorema de traslación y convolución para transformadas [49], obtenemos entonces

$$v(t) = v(0)e^{-\beta t} + \int_0^t f_R(t')e^{-\beta(t-t')} dt', \quad (5.16)$$

donde el factor de la integral es la convolución de las funciones $f_R(t)$ y $e^{-\beta t}$. El término $v(0)e^{-\beta t}$ representa el decaimiento exponencial de v debido a la fricción, mientras que el término de la convolución nos indica cuanto contribuye el ruido térmico a la velocidad.

Calculemos ahora el segundo momento de la velocidad, para esto primero debemos multiplicar por ella misma la ecuación (5.16)

$$\begin{aligned} v(t)^2 &= v(0)^2 e^{-2\beta t} + 2v(0)e^{-\beta t} \int_0^t f_R(t')e^{-\beta(t-t')} dt' + \\ &+ \int_0^t f_R(t')e^{-\beta(t-t')} dt' \int_0^t f_R(t'')e^{-\beta(t-t'')} dt'', \end{aligned}$$

promediamos ahora sobre el ensamble de realizaciones del ruido

$$\begin{aligned} \langle v(t)^2 \rangle &= \langle v(0)^2 e^{-2\beta t} \rangle + \langle 2v(0)e^{-\beta t} \int_0^t f_R(t')e^{-\beta(t-t')} dt' \rangle + \\ &+ \langle \int_0^t \int_0^t e^{-\beta(t-t')} e^{-\beta(t-t'')} f_R(t') f_R(t'') dt' dt'' \rangle \implies \\ \langle v(t)^2 \rangle &= v(0)^2 e^{-2\beta t} + 2v(0)e^{-\beta t} \int_0^t e^{-\beta(t-t')} \langle f_R(t') \rangle dt' + \\ &+ \int_0^t \int_0^t e^{-\beta(t-t')} e^{-\beta(t-t'')} \langle f_R(t') f_R(t'') \rangle dt' dt''. \end{aligned}$$

Usemos ahora las propiedades antes mencionadas para f_R , tenemos así

$$\langle v(t)^2 \rangle = v(0)^2 e^{-2\beta t} + \int_0^t \int_0^t e^{-\beta(t-t')} e^{-\beta(t-t'')} B \delta(t' - t'') dt' dt''.$$

Realizando la primer integral para dt'' y usando las propiedades de la función Delta de Dirac [49] obtenemos

$$\langle v(t)^2 \rangle = v(0)^2 e^{-2\beta t} + B \int_0^t e^{-\beta(t-t')} dt'.$$

Realizando la última integral obtenemos finalmente

$$\langle v(t)^2 \rangle = v(0)^2 e^{-2\beta t} + \frac{B}{\beta} (1 - e^{-\beta t}). \quad (5.17)$$

La ecuación (5.17) es conocida como el segundo momento de la velocidad [40], si ahora tomamos el límite $t \rightarrow \infty$ para el cual el sistema alcanza el estado de equilibrio tenemos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v(t)^2 \rangle = \langle v^2 \rangle_{eq} = \frac{B}{\beta}. \quad (5.18)$$

Usando el teorema de equipartición [44], el cual nos dice que

$$\langle v^2 \rangle_{eq} = \frac{k_B T}{m}. \quad (5.19)$$

Combinando estas 2 últimas ecuaciones obtenemos la forma explícita de la dependencia de B en T

$$B = \frac{k_B T}{m} \beta. \quad (5.20)$$

El método utilizado para obtener (5.16) sólo es útil para la ecuación de Langevin con potencial constante, en general cuando el potencial no es constante la expresión (5.13) tendrá un término extra debido al potencial y no será tan fácil de resolver.

5.4. Ecuación de Fokker-Planck

Otra forma de describir el problema del movimiento Browniano es mediante la ecuación de Fokker-Planck, que presenta una ecuación determinística que es satisfecha por la densidad de probabilidad dependiente del tiempo. La ecuación de Fokker-Planck, denominada así por Adriaan Fokker y Max Planck, y también conocida como ecuación avanzada de Kolmogórov (por Andréi Kolmogórov), describe la evolución temporal de la función de densidad de probabilidad que depende de la posición y la velocidad de una partícula [50].

La ecuación se aplica a sistemas que pueden ser descritos por un pequeño número de "macrovariables", donde otros parámetros que varían rápidamente con el tiempo pueden ser tratados como ruido.

El primer uso de la ecuación de Fokker-Planck fue la descripción estadística del movimiento browniano de una partícula en el seno de un fluido. El movimiento browniano sigue la ecuación de Langevin, que puede resolverse para diferentes perturbaciones estocásticas, mediante resultados promediados. Sin embargo, como alternativa a

este procedimiento, puede usarse la ecuación de Fokker-Planck y considerar una densidad de probabilidad en la velocidad y el tiempo. Esta distribución de probabilidad dependiente del tiempo puede además depender de un conjunto de N macrovariables, de tal manera que el movimiento browniano en cuestión puede ser representado por una ecuación de Fokker-Planck (F-P) de la forma [46]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \beta \frac{\partial (v\rho)}{\partial v} + B \frac{\partial^2 \rho}{\partial v^2}. \quad (5.21)$$

Aquí, ρ es la densidad de probabilidad y es una función de la velocidad y el tiempo $\rho = \rho(v, t)$. Esta es una forma particular de la ecuación de F-P, que en forma general la ecuación de F-P se escribe como

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[D^{(1)}(x)\rho(x) \right] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[D^{(2)}(x)\rho(x) \right], \quad (5.22)$$

con $D^{(1)}(x)$ el llamado el coeficiente de fricción y $D^{(2)}(x)$ es el coeficiente de difusión. Ambos dependen de x (variable generalizada) y de t . Viendo la forma de (5.22) notaremos que es una ecuación de difusión⁶ con un término extra proporcional a una derivada de primer orden en x [50]. En el caso en que ρ dependa de N variables arbitrarias la ecuación (5.22) tendrá la siguiente forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} \left[D_i^{(1)}(\{x\})\rho(x) \right] + \sum_{i,j=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left[D_{ij}^{(2)}(\{x\})\rho(\{x\}) \right]. \quad (5.23)$$

En este caso $D_i^{(1)}(\{x\})$ es un vector y $D_{ij}^{(2)}(\{x\})$ es un tensor. En general ambas cantidades dependen del conjunto de las N variables $\{x\} = x_1, x_2, \dots, x_N$. La expresión (5.23) es la forma más general de una ecuación F-P. Soluciones analíticas para (5.23) son posibles de encontrar en casos especiales tales como:

- Fuerza de fricción lineal y tensor de difusión constante.
- Si el coeficiente de fricción y el tensor de difusión cumplen ciertas condiciones llamadas de balance, entonces una solución por cuadraturas se puede obtener en el caso estacionario.
- Par el caso de una ecuación de F-P de una variable, también por cuadraturas se obtiene una solución en el caso estacionario.

⁶La ecuación tipo difusión es también conocida como 2^{da} ley de Fick.

Veamos este último caso, que significa que la densidad de probabilidad ρ es constante en el tiempo por lo que $\partial\rho/\partial t = 0$, y en el caso F-P de una variable tendremos

$$0 = -\frac{\partial}{\partial x} \left[D^{(1)}(x) \rho_{st}(x) \right] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[D^{(2)}(x) \rho_{st}(x) \right] \quad (5.24)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D^{(1)}(x) \rho_{st}(x) \right] = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[D^{(2)}(x) \rho_{st}(x) \right]$$

$$\int_0^x \frac{\partial}{\partial x} \left[D^{(1)}(x') \rho_{st}(x') \right] dx' = \int_0^x \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[D^{(2)}(x') \rho_{st}(x') \right] dx' \implies$$

$$D^{(1)}(x) \rho_{st}(x) = \frac{\partial}{\partial x} \left[D^{(2)}(x) \rho_{st}(x) \right]$$

$$\rho_{st}(x) = \rho_o \exp \left[\int_0^x \frac{D^{(1)}(x') - \partial D^{(2)}(x') / \partial x'}{D^{(2)}(x')} dx' \right]. \quad (5.25)$$

5.5. Ecuación de Smoluchowski

En la sección anterior mostramos que las ecuaciones de Langevin son equivalentes a ecuaciones de tipo F-P. Y dado que la ecuación de Smoluchowski es un caso particular de F-P, la solución hallada para la ecuación de Smoluchowski será equivalente a resolver la ecuación de Langevin correspondiente.

Comencemos por establecer la ecuación de Smoluchowski

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{m\beta} \left[-\frac{\partial}{\partial x} F(x) + k_B T \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \rho, \quad (5.26)$$

la ecuación (5.26) es equivalente a la ecuación diferencial estocástica

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F(x)}{m\beta} + \frac{\Gamma(t)}{\beta}, \quad (5.27)$$

que no es más que una ecuación de Langevin, aquí $\Gamma(t)$ es la fuerza de Langevin. Notemos que (5.26) no es más que F-P en el límite de *alta fricción* [46], donde

$$D^{(1)}(x) = (m\beta)^{-1} F(x), \quad (5.28)$$

$$D^{(2)} = (m\beta)^{-1} k_B T. \quad (5.29)$$

La solución que hallaremos es para el caso estacionario en el cual ϱ es constante en el tiempo, tenemos entonces que

$$0 = \frac{1}{m\beta} \left[-\frac{\partial}{\partial x} F(x) + k_B T \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \varrho_{st}. \quad (5.30)$$

Reordenando términos en la ecuación anterior obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial x} F(x) \varrho_{st} = k_B T \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varrho_{st},$$

integrando una vez respecto a x' tenemos

$$\int_0^x \frac{\partial}{\partial x'} F(x') \varrho_{st}(x') dx' = k_B T \int_0^x \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \varrho_{st}(x') dx' \implies$$

$$F(x) \varrho_{st}(x) = k_B T \frac{\partial}{\partial x} \varrho_{st}(x),$$

despejando $F(x)$ e integrando una vez más obtenemos

$$\int_0^x F(x') dx' = k_B T \ln(\varrho_{st}(x)/A).$$

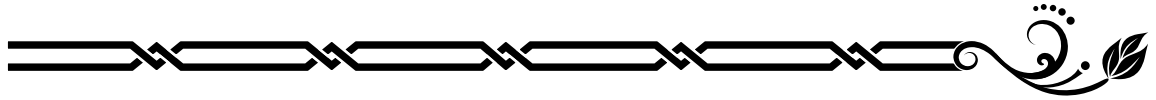
Aplicando ahora antilogaritmo a la expresión anterior obtenemos

$$\varrho_{st}(x) = A * \exp \left[\frac{1}{k_B T} \int_0^x F(x') dx' \right], \quad (5.31)$$

con A la constante de normalización necesaria para cumplir que $\int \varrho(x) dx = 1$.

Capítulo 6

Barreras de activación y el complejo activado



El problema de una colección de partículas (sistema químico) en el seno de un potencial externo conduce a una modificación de la dinámica estocástica del sistema. Esta modificación se puede apreciar en el término de arrastre de la ecuación de Fokker-Planck-Smoluchowski (F-P-S) que describe al sistema. Si el sistema presenta un comportamiento biestable, es decir describe una reacción química del tipo



la cual presenta un paisaje de energías con 3 puntos críticos, correspondientes a dos mínimos estables (A y B) y un máximo metaestable (complejo activado) como se muestra en la figura 6.1. La ecuación F-P-S permite calcular los ritmos k_+ (directo) y k_- (indirecto) entre los mínimos de potencial.

6.1. El método de Kramers

Como hemos visto anteriormente la forma adecuada de describir el paisaje energético es como función del grado de avance ξ . En el caso general llamaremos U a la energía libre del sistema. Para la reacción anterior podemos identificar la posición de los mínimos por ξ_a para el estado A y ξ_b para B . El punto crítico metaestable lo denominaremos ξ_c y corresponde al complejo activado C^\ddagger . En tales puntos la energía U tendrá los valores $U_a = U(\xi = \xi_a)$, U_b y U_c . Debemos suponer que la reacción

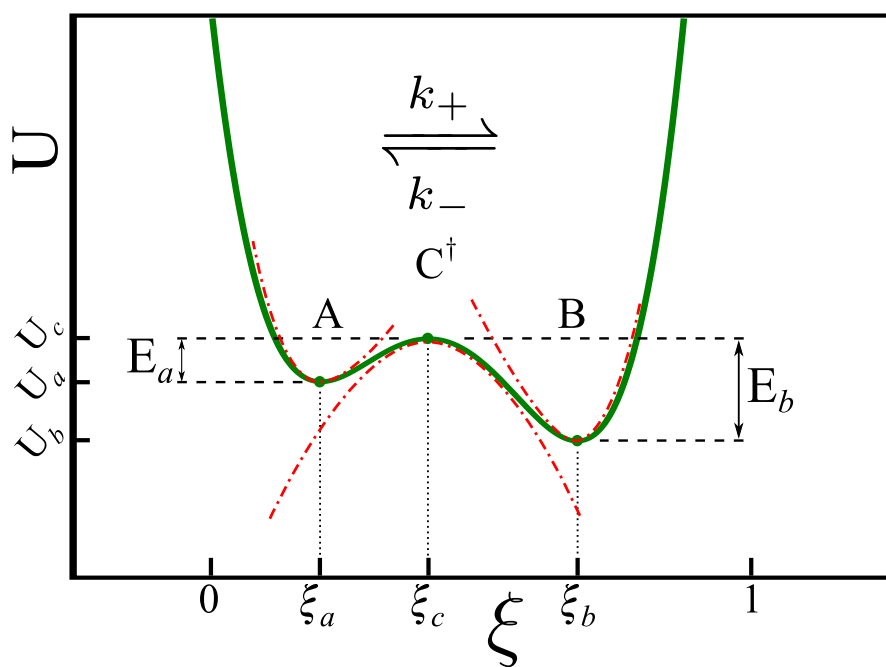


Figura 6.1: Puntos críticos de un potencial biestable, pozos y barreras de energía.

es controlada por difusión y que en ella ocurre un proceso activado. Esta idea fue propuesta por primera vez por Kramers en 1940. El método de Kramers permite expresar los ritmos de reacción como función del potencial $U(\xi)$, de la temperatura y el coeficiente de difusión del sistema. Primero debemos definir el ritmo de reacción como

$$k_+ = \frac{j_A}{n_A} \quad (6.2)$$

donde j_A es el flujo de partículas que cruzan por unidad de tiempo de la posición ξ_a a ξ_c y n_A es el número promedio de partículas en el pozo A, definido como

$$n_A = \int_{\xi_a}^{\xi_c} \rho(\xi) d\xi, \quad (6.3)$$

mientras que el flujo se puede expresar por la ecuación de continuidad [50]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial \xi}, \quad (6.4)$$

donde

$$j = -D \frac{\partial \rho}{\partial \xi} - \frac{D}{K_B T} \rho \frac{dU}{d\xi}. \quad (6.5)$$

En la expresión anterior hemos usado el resultados de Einstein para el movimiento Browniano $m\beta = k_B T/D$.

6.1.1. Equilibrio rápido

En el caso cuando la barrera U_c es grande en comparación con la energía térmica, es aceptable suponer que la distribución de partículas en cada pozo es la de equilibrio, de modo que en equilibrio se cumple [46]

$$n_A \approx \int_{\xi_a}^{\xi_c} \rho^{eq}(\xi) d\xi = N \int_{\xi_a}^{\xi_c} e^{-U/k_B T} d\xi. \quad (6.6)$$

Si bien no se conoce la forma explícita del potencial U , en una vecindad de los puntos críticos (mínimos y máximos) siempre puede ser expresado por un potencial armónico

$$U(\xi) \approx U_a + \frac{1}{2} U_a'' (\xi - \xi_a)^2, \quad (6.7)$$

donde U'' indica $d^2/d\xi^2$. Con dicha aproximación se puede integrar la ecuación (6.6) dando por resultado

$$n_a \approx N \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{U_a''}} e^{-U_a/k_B T} \quad (6.8)$$

en el resultado anterior no es más que la integral de la Gaussiana, por lo que se tuvo que extender el dominio de integración entre $(-\infty, \infty)$. De igual manera se puede mostrar que para el caso n_b se obtiene

$$n_b \approx N \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{U_b''}} e^{-U_b/k_B T}. \quad (6.9)$$

6.1.2. Caso estacionario

Si suponemos que el sistema ha alcanzado el estado estacionario $dj/dt = 0$, es posible calcular la densidad de corriente de partículas en ξ_c (máximo), en tal caso tenemos

$$-\frac{j}{D} = \frac{\partial}{\partial \xi} \rho + \frac{1}{k_B T} \rho \frac{\partial U}{\partial \xi}. \quad (6.10)$$

Primero resolveremos el caso homogéneo (sin fuentes $j = 0$). La solución a tal sistema es simplemente $\rho^* = \rho_a e^{-(U(\xi)-U_a)/k_B T}$. Y ahora a partir de la solución homogénea ρ^* proponemos que la solución general a la Eq.(6.10) sea

$$\rho = \rho^* g(\xi). \quad (6.11)$$

Si ahora sustituimos (6.11) en (6.10)

$$\rho_a \frac{d}{d\xi} g(\xi) = -\frac{j}{D} e^{(U-U_a)/k_B T}, \quad (6.12)$$

tras integrar obtenemos

$$\rho_a g(\xi) = -\frac{j}{D} \int_{\xi_a}^{\xi} e^{(U-U_a)/k_B T} d\xi. \quad (6.13)$$

Sustituyendo las relaciones anteriores encontramos que la solución general $\rho = \rho^* + \rho^* g(\xi)$ está dada por

$$\rho = \rho_a e^{-(U-U_a)/k_B T} - \frac{j}{D} e^{-U/k_B T} \int_{\xi_a}^{\xi} e^{(U+U_a-U_a)/k_B T} d\xi. \quad (6.14)$$

Al evaluar la ecuación anterior en los extremos $[\xi_a, \xi_b]$, encontramos la corriente total entre los pozos A y B

$$j = D \frac{\rho_a e^{U_a/k_B T} - \rho_b e^{U_b/k_B T}}{\int_{\xi_a}^{\xi_b} e^{U/k_B T} d\xi}, \quad (6.15)$$

si ahora bien se suponen todas las partículas en el pozo A se obtiene la corriente

$$j_a = D \frac{\rho_a e^{U_a/k_B T}}{\int_{\xi_a}^{\xi_b} e^{U/k_B T} d\xi}, \quad (6.16)$$

donde nuevamente podemos aproximar $U(\xi) \approx U_c - \frac{1}{2}U_c''(\xi - \xi_c)^2$. Tras realizar la integral y simplificar la expresión se obtiene [50]

$$j_a = ND \sqrt{\frac{|U_c''|}{2\pi k_B T}} e^{-U_c/k_B T}, \quad (6.17)$$

en la expresión de arriba se ha supuesto $\rho_a \approx N e^{-U_a/k_B T}$.

6.1.3. Ritmos de reacción y Ley de Arrhenius

Al principio del capítulo se definió el flujo j_a con la ecuación (6.2), si usamos esta definición junto con las ecuaciones (6.17) y (6.8) encontramos que

$$j_a = k_+ n_a = n_a D \frac{\sqrt{|U_a'' U_c''|}}{2\pi k_B T} e^{-E_a/k_B T}, \quad (6.18)$$

donde $E_a = U_c - U_a$, despejando se obtiene

$$k_+ = D \frac{\sqrt{|U_a'' U_c''|}}{2\pi k_B T} e^{-E_a/k_B T}, \quad (6.19)$$

de manera análoga para el caso de la reacción inversa tenemos

$$k_- = D \frac{\sqrt{|U_b'' U_c''|}}{2\pi k_B T} e^{-E_b/k_B T}. \quad (6.20)$$

Aquí $E_b = U_c - U_b$. Esta simple deducción nos da la forma del factor pre-exponencial y del factor exponencial (ley de Arrhenius). Arrhenius introdujo este factor para explicar los ritmos de reacción experimentales, los cuales no coincidían con los predichos por la distribución de Maxwell. Este factor fue calculado por Arrhenius mediante el número de colisiones de energía cinética por encima de la energía de activación de la misma [51]. Tener expresiones teóricas para los ritmos de reacción será de gran interés en los siguientes capítulos, ya que los ritmos son cantidades medibles experimentalmente y juegan un papel importante en el modelo físico-químico que se planteará en tales capítulos.

Capítulo 7

Fundamentos de Electro-Química y Fotoquímica



El mundo de las reacciones químicas no sólo se limita a las reacciones entre diferentes especies químicas (moléculas, átomos), si no que también se puede extender a interacciones con otro tipo de partículas (electrones, positrones, fotones, etc.) y/o cuasi-partículas tales como fonones, excitones, etc. Estas interacciones son fácilmente manejables bajo el mismo esquema de reacciones químicas gracias a la generalidad de la química misma.

7.1. Electro-Química

Para muchos sistemas biológicos y químicos el reacomodo interno de cargas eléctricas en una molécula o la adquisición de un momento dipolar es de suma importancia para la eficiencia de la reacción química en la que la o las moléculas intervienen. Esta ganancia, pérdida o reacomodo de cargas se puede deber a la interacción entre moléculas o por la interacción de la molécula cargada con campos de radiación electromagnética. Pensemos en la interacción de una molécula A con un electrón, que interaccionan de manera reversible:



En la ecuación (7.1) ya asumimos que el electrón se puede tratar como cualquier otra especie química, ahora bien una justificación más formal se debe realizar a partir de la termodinámica del proceso.

7.1.1. Producción de entropía en reacción electro-química

Pensemos simplemente en el transporte de cargas eléctricas inmersas en un potencial Φ . Las cargas pasarán de un punto a potencial Φ_1 a otro punto a potencial Φ_2 . El tiempo total que las cargas tardan en pasar de Φ_1 a Φ_2 se le puede asociar un grado de avance ξ el cual vale 1 si todas las cargas están en Φ_2 y cero si están en Φ_1 . Así, para la especie γ se cumple:

$$d\xi_\gamma = dn_{\gamma,2} = -dn_{\gamma,1}, \quad (7.2)$$

en cuyo caso la corriente eléctrica impuesta por $V = \Phi_1 - \Phi_2$ será $I = q_\gamma \frac{d\xi_\gamma}{dt}$, que puede expresarse en términos de la electrovalencia de las partículas cargadas como

$$I = z_\gamma \mathcal{F} \frac{d\xi_\gamma}{dt}, \quad (7.3)$$

donde \mathcal{F} es la constante de Faraday $\mathcal{F} = q_e - N_a$ expresada comúnmente en faradios/mol [40].

Ahora bien, tomando en consideración la potencia eléctrica $P = VI$ en la primera ley obtenemos:

$$dU = dQ + pdV + (\Phi_1 - \Phi_2)Idt + \sum \mu d\nu, \quad (7.4)$$

suponiendo válida la ecuación de Gibbs en presencia de Φ y considerando que el proceso ocurre a volumen constante $dV = 0$ obtenemos la siguiente expresión para dS :

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{\tilde{A}_\gamma d\xi_\gamma}{T}, \quad (7.5)$$

donde hemos introducido la *afinidad electro-química* como $\tilde{A} = A + z\mathcal{F}(\Phi_1 - \Phi_2)$, la cual a su vez nos permite definir un potencial electro-químico como:

$$\tilde{\mu} = \mu + z\mathcal{F}\Phi, \quad (7.6)$$

la derivación de (7.5) se sigue del hecho que la afinidad $A = \mu_1 - \mu_2$, y de forma general $\tilde{A} = \tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_2$.

El tipo de potencial Φ , quedará definido por el sistema, en la mayoría de los casos bastará con usar un potencial de Coulomb, pero en otros donde la presencia de dipolos moleculares y puentes de hidrógeno sea importante se usarán potenciales apantallados como el de Debye-Hückel.

7.2. Fotoquímica

Cuando los procesos químicos se ven modificados por la presencia de luz, la cual proporciona energía para que ciertas reacciones sucedan o mejoren su rendimiento, se dice que se tiene una reacción foto-química. A las moléculas que interactúan con la luz se les denomina *fotoactivas*.

De igual modo que en la sección anterior, uno puede definir una afinidad y un potencial foto-químico. A priori uno pensaría en que simplemente basta con encontrar una expresión para el cambio de energía entre el fotón incidente y emitido $\hbar(\Delta\omega)$, introducir esta expresión en la primera ley y después en la ecuación de Gibbs

$$dS_{\gamma-chem} = \frac{A}{T}d\xi + \frac{\hbar(\Delta\omega)}{T}d\xi, \quad (7.7)$$

y a partir de ahí deducir un potencial fotoquímico:

$$\tilde{\mu} = \mu + \hbar\omega. \quad (7.8)$$

Sin embargo, en este caso se deben tener más consideraciones debido al carácter cuántico del proceso, es decir, sabemos que la luz interactúa con la materia, pero puede hacerlo como onda electromagnética o como partícula fotón.

Además, una fuente de luz monocromática es imposible, por lo que en la práctica uno tiene siempre una distribución (espectro) de frecuencias. Puede ocurrir que distintas polarizaciones de la luz interactúen con la materia en formas distintas, dando lugar a más grados de libertad en el sistema. En las siguientes secciones presentaremos los conceptos fotométricos necesarios para llegar a una expresión del potencial fotoquímico de manera adecuada.

7.2.1. Cinética de fluorescencia

Tanto la fluorescencia como la fosforescencia son procesos foto-químicos en los cuales la radiación incidente es absorbida transfiriendo la energía del fotón a los electrones de la sustancia, los cuales con la energía extra adquirida, son capaces de “saltar” a orbitales de mayor energía. A este estado se le denomina excitado y es un estado inestable. Tras cierto tiempo, el electrón decae nuevamente a su estado original emitiendo un nuevo cuanto de luz con frecuencia diferente a la incidente. El tiempo que tarda en decaer el electrón y el camino que sigue en su decaimiento es lo que define si la sustancia fluoresce o fosforece. Estos procesos son netamente cuánticos por lo que trataremos a la luz como fotones de energía $\hbar\omega$. El proceso de fosforescencia es típicamente 3 órdenes de magnitud más lento que la fluorescencia,

esto es debido a que las sustancias con esta cualidad al absorber luz pasan a un estado excitado *triplete* el cual es muy poco probable ya que este requiere que el electrón excitado tenga un espín paralelo al del estado base, lo cual implica una transición *prohibida*, por lo que su decaimiento es muy lento, mientras que los procesos de fluorescencia ocurren en un estado excitado *singlete* [52, 53]. En esta sección sólo discutiremos por simplicidad la cinética de los procesos de fluorescencia.

Supongamos la siguiente reacción general donde una molécula A es radiada por fotones de energía $\hbar\omega$. Esta molécula sólo puede absorber un fotón a la vez (si absorbiera más de un fotón el proceso sería no lineal y con mucha probabilidad se ionizaría por completo) y que sigue el siguiente mecanismo de reacción:



en el cual A^\ddagger puede decaer de manera fluorescente al estado A con un ritmo k_f o puede no fluorescer, formando un producto P a un ritmo k_2 . A partir del mecanismo (7.9)-(7.11) se puede obtener la siguiente ecuación de velocidad para la formación de A^\ddagger :

$$\frac{d[A^\ddagger]}{dt} = g([A]) - k_f[A^\ddagger] - k_2[A^\ddagger],$$

donde g es una función que depende de la concentración de A . Típicamente uno pensaría a priori que $g([A]) = k_1[A][\hbar\omega]$, pero tal notación no es evidente en absoluto. ¿Qué es la concentración de fotones de frecuencia ω ? Para especificar g debemos pensar en fotometría y radiometría [54].

Supongamos que tenemos una fuente luminosa la cual irradia fotones sobre un área determinada de un sistema macroscópico. Este sistema absorberá una cantidad de radiación (concentración de fotones absorbidos) y el resto será reflejada o transmitida. Esto es conocido como rendimiento cuántico φ y es una manera de cuantificar el número de fotones absorbidos sobre un área \mathcal{A} a través de un ángulo sólido Ω . Ahora bien el ritmo al que dicha área absorba luz dependerá del material y de la concentración del material fotoactivo en la superficie. A esto se le denomina la absorbancia del material I_a (intensidad de absorción). De modo que la ecuación de velocidad se reescribe:

$$\frac{d[A^\ddagger]}{dt} = \varphi I_a - k_f[A^\ddagger] - k_2[A^\ddagger]. \quad (7.12)$$

Suponiendo que el sistema alcanza el estado estacionario, con la Eq. (7.12) es posible encontrar la concentración de A^\ddagger como: $[A^\ddagger]_{st} = \varphi I_a (k_f + k_2)^{-1}$. Ahora bien otra

cantidad fotométrica importante en el proceso de fluorescencia es la intensidad de fluorescencia, la cual esta dada por $I_f = k_f[A^\ddagger]$. Para el caso la Eq. (7.12) se tiene $I_f = k_f\varphi I_a(k_f + k_2)^{-1}$. El proceso antes descrito también puede ser inhibido por la presencia de otros compuestos, si dichos compuestos están presentes, la intensidad de fluorescencia se verá reducida.

Quenching de fluorescencia

La presencia de otras sustancias en el sistema descrito anteriormente (7.9)-(7.11), puede afectar la intensidad de fluorescencia I_f . Tales sustancias pueden ser de tipo fotoactivo, en tal caso competirán con A por la absorción de fotones, otra posibilidad es que la sustancia sea reactiva con el fluoróforo¹ A y que al reaccionar ambas el complejo resultante disipe la energía del fotón de forma no luminiscente (vibraciones, rotaciones). A las moléculas con tales propiedades se les denomina *quenchers* [52, 55]. Otro mecanismo posible de inhibición es o que el tamaño de las partículas sea tal que disperse la luz incidente, evitando así que esta reaccione con el fluoróforo.

Si se agrega al reactor un quencher Q , además de (7.9)-(7.11) también ocurren las siguientes reacciones:



en tal caso la Eq. (7.12) se verá modificada de la siguiente manera:

$$\frac{d[A^\ddagger]}{dt} = \varphi I_a - k_f[A^\ddagger] - k_2[A^\ddagger] - k_q[A^\ddagger][Q], \quad (7.15)$$

con lo cual, aplicando la aproximación al estado estacionario, se obtiene $[A^\ddagger]_{st} = \varphi I_a(k_f + k_2 + k_q[Q])^{-1}$. Ahora es claro que la concentración de Q disminuirá I_f si realizamos el cociente de I_f en ausencia de quencher y con quencher tenemos la siguiente relación:

$$\frac{I_f^o}{I_f} = \frac{\varphi I_a(k_f + k_2)^{-1}}{\varphi I_a(k_f + k_2 + k_q[Q])^{-1}} = 1 + \frac{k_q}{k_f + k_2}[Q]. \quad (7.16)$$

La ecuación anterior fue encontrada por Stern y Volmer y lleva su nombre. Ahora bien, del estudio cuántico de la fluorescencia se sabe que los ritmos de reacción son

¹Especie química ya sea un átomo o molécula que fluoresce.

proporcionales a la vida media del singlete excitado τ , de modo que (14) puede ser reescrita en términos de los tiempos de fluorescencia

$$\frac{I_f^o}{I_f} = 1 + \frac{\tau^o}{\tau} [Q]. \quad (7.17)$$

El mecanismo de quenching antes planteado no es el único posible. Otras formas de transferencia de energía pueden ocurrir, tal como que el quencher se una a la molécula excitada:



en este caso la relación entre las intensidades de fluorescencia es: $\frac{I_f^o}{I_f} = \frac{\tau^o}{\tau} [Q]$. Otro posible método de transferencia ocurre si una de las moléculas es un aceptor de electrones y el otro donante, en tal caso la transferencia ocurre de la siguiente manera:



El sistema anterior puede ser muy interesante de estudiar, ya que muchos sistemas moleculares utilizados en el metabolismo de células están controlados por cadenas de moléculas aceptoras y donantes. Además los quencher han mostrado ser de gran utilidad para la observación de cambios conformacionales de proteínas y motores moleculares los cuales son invisibles a métodos de microscopía y espectroscopia por simple fluorescencia [55].

Sin embargo, para una mayor comprensión de la cinética de reacciones fotoquímicas es necesario estudiar la termodinámica de los sistemas dentro de campos de radiación. Uno de los primeros trabajos al respecto fue elaborado por Planck (léase el Capítulo 3), en la siguiente sección trataremos con más detalle la termodinámica de reacciones químicas en presencia de radiación electromagnética.

7.3. Deducción del potencial foto-químico de no equilibrio

7.3.1. Equilibrio

A continuación se presenta una deducción para el potencial foto-químico que se basa en el modelo de Einstein de una colección de átomos cada uno con dos niveles energéticos, A y B .

7.3. DEDUCCIÓN DEL POTENCIAL FOTO-QUÍMICO DE NO EQUILIBRIO 55

La acción de la luz sobre la materia, su excitación y posterior decaimiento se describe por el esquema



donde A representa el átomo en el estado base y B el átomo en el estado excitado. El esquema cinético para el número de átomos por unidad de volumen en el estado A es

$$\frac{d_f a}{dt} = -B_{12}u_\nu a \quad \text{Directa} \quad (7.20)$$

$$\frac{d_r a}{dt} = B_{21}u_\nu b + A_{21}b \quad \text{Inversa} \quad (7.21)$$

donde las letras minúsculas representan las concentraciones respectivas. Ecuaciones similares con signos opuestos se encuentran para b . En estas ecuaciones $B_{12} = B_{21}$ son las probabilidades de transición entre estados². La igualdad se da por el principio de balance detallado. A_{21} es el coeficiente de emisión espontánea. Es interesante notar que en lugar de considerar la concentración de fotones por unidad de volumen directamente, el efecto de ellos se toma en cuenta a través de la densidad de energía u_ν , que de hecho es proporcional al número de fotones por unidad de volumen. Sus dimensiones hacen que B_{12} tenga unidades de $[\text{erg}^{-1} \text{s}^{-1}]$. Por lo tanto, el cambio neto de A en las reacciones directa e inversa es

$$\frac{d_f a}{dt} + \frac{d_r a}{dt} = -B_{12}u_\nu a + B_{21}u_\nu b + A_{21}b \quad (7.22)$$

En equilibrio no hay cambio neto de $a(t)$, por lo que la ecuación anterior se anula, lo que permite deducir la relación

$$B_{12}u_\nu a = B_{21}u_\nu b + A_{21}b \quad (7.23)$$

de donde se sigue que

$$u_\nu \left(1 - \frac{b}{a}\right) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \frac{b}{a} \quad (7.24)$$

En la colectividad canónica se cumple la relación $b/a = e^{-h\nu/k_B T}$, de donde puede deducirse al reacomodar los términos que

$$u_\nu = \frac{A_{21}}{B_{21}} \frac{1}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)} \quad (7.25)$$

²La igualdad entre los coeficientes B_{12} y B_{21} sólo se cumple si la materia está en equilibrio con los fotones.

que escogiendo $A_{21}/B_{21} \propto \nu^3$ lleva a la distribución de Planck del cuerpo negro en equilibrio con la radiación³. La relación anterior quiere decir que A_{21} puede escribirse en términos de B_{12} y la frecuencia. Se observa el resultado conocido de que en equilibrio, el potencial químico asociado a los fotones es cero. En la ecuación (7.24) dado que se considera al sistema en equilibrio, la temperatura del cuerpo (átomos) y la de la radiación (fotones) es la misma. Fuera de equilibrio esto no tiene por que cumplirse.

7.3.2. Radiación no equilibrada

Si sobre el sistema incide un haz de fotones con el que el sistema no está equilibrado, entonces habrá un tránsito neto de átomos del estado base al estado excitado, por lo que la Ec. (7.22) ya no puede igualarse a cero, sino a una cierta intensidad que representa el flujo de fotones de radiación de frecuencia ν por unidad de tiempo y volumen, j_ν , es decir

$$\frac{d_f a}{dt} + \frac{d_r a}{dt} = -B_{12}u_\nu a + B_{21}u_\nu b + A_{21}b = j_a = \Phi j_\nu, \quad (7.26)$$

donde Φ es la eficiencia cuántica⁴, en nuestro caso supondremos $\Phi = 1$.

Para simplificar esta relación debemos tener en cuenta ahora que fuera de equilibrio no se cumple la condición de balance canónico $b/a \neq e^{-h\nu/k_B T}$. Sin embargo, podemos suponer que el proceso depende de la afinidad fotoquímica $\tilde{A} = -\mu(\nu)$, por lo que podemos introducir la corrección macrocanónica

$$b/a = e^{-h\nu/k_B T_r} e^{\mu/k_B T_r}. \quad (7.27)$$

Aquí, T_r es la temperatura de la radiación (fotones) Eq. (3.5). Esta temperatura T_r dependerá de la frecuencia máxima de la radiación incidente por lo que deberá ser la temperatura de un cuerpo negro cuyo máximo de intensidad esté a tal frecuencia [33]. Sustituyendo la corrección macrocanónica (7.27) y (7.25) en (7.26) obtenemos

$$\begin{aligned} j_\nu &= A_{21}a e^{-h\nu/k_B T_r} e^{\mu/k_B T_r} + A_{21} \frac{a e^{-h\nu/k_B T_r} e^{\mu/k_B T_r}}{e^{h\nu/k_B T_r} - 1} - \frac{A_{21}a}{e^{h\nu/k_B T_r} - 1} \\ \implies \frac{j_\nu}{A_{21}a} + \frac{1}{e^{h\nu/k_B T_r} - 1} &= e^{\mu/k_B T_r} \left[e^{-h\nu/k_B T_r} + \frac{e^{-h\nu/k_B T_r}}{e^{h\nu/k_B T_r} - 1} \right] \end{aligned}$$

³Tomando $A_{21}/B_{21} \propto \nu^3$, estamos suponiendo que nuestro sistema es un cuerpo negro perfecto.

⁴En el caso de sistemas reales, tales como cuerpos-grises y no-grises se debe introducir un factor de atenuación ya que en general $\Phi \neq 1$ e incluso puede depender de la frecuencia como en los cuerpos no-grises.

7.3. DEDUCCIÓN DEL POTENCIAL FOTO-QUÍMICO DE NO EQUILIBRIO 57

$$\begin{aligned} \Rightarrow e^{\mu/k_B T_r} \left[\frac{1}{e^{h\nu/k_B T_r} - 1} \right] &= \frac{j_\nu}{A_{21}a} + \frac{1}{e^{h\nu/k_B T_r} - 1} \\ e^{\mu/k_B T_r} &= \left(\frac{j_\nu}{A_{21}a} + \frac{1}{e^{h\nu/k_B T_r} - 1} \right) \left[e^{h\nu/k_B T_r} - 1 \right] \\ e^{\mu/k_B T_r} &= \frac{j_\nu}{A_{21}a} (e^{h\nu/k_B T_r} - 1) + 1, \end{aligned} \quad (7.28)$$

donde el último término viene de usar la Ec. (7.25) en los términos a la izquierda de (7.26). Tomando el logaritmo y factorizando en el lado derecho $e^{h\nu/k_B T_r}$ se obtiene que el potencial fotoquímico está dado por

$$\mu(\nu) = h\nu + k_B T_r \ln \left| \frac{j_\nu}{A_{21}a} + \left(1 - \frac{j_\nu}{A_{21}a} \right) e^{-h\nu/k_B T_r} \right|. \quad (7.29)$$

Por último, si se recurre a la relación para los coeficientes de Einstein

$$\frac{A}{B} = 8\pi h \frac{\nu^3}{c^3}, \quad (7.30)$$

se puede reescribir la Eq. (7.29) del siguiente modo

$$\mu(\nu) = h\nu + k_B T_r \ln \left| \frac{c^3 j_\nu}{8\pi h B_{21} a \nu^3} + \left(1 - \frac{c^3 j_\nu}{8\pi h B_{21} a \nu^3} \right) e^{-h\nu/k_B T_r} \right|. \quad (7.31)$$

El resultado anterior junto con Ec. (7.6), son de gran importancia para modelar sistemas biológicos como la fotosíntesis, o máquinas moleculares diseñadas como la molécula de rotaxano. En el siguiente capítulo trataremos en específico el proceso de transporte de cargas eléctricas que se dan en el rotaxano cuando este interacciona con luz.

Capítulo 8

Mecanismo de Foto-Activación del Rotaxano



Como se mencionó en los capítulos anteriores la molécula de rotaxano tiene como cualidad poseer dos estados posibles uno de los cuales sólo es accesible mediante la incidencia de luz en el sistema. Este *switch* entre dos estados indica que el paisaje energético de la molécula puede ser descrito por un doble pozo, al igual que muchas máquinas moleculares presentes en las células. Dada esta similitud, es factible proponer un mecanismo de isomerización entre dos estados metaestables, el cual como ya se ha mostrado, describe bien al doble pozo de potencial [2].

8.1. Mecanismo propuesto

Como se menciona en el capítulo introductorio la conformación más estable del poli(2)rotaxano, es aquella donde el anillo se encuentra en la estación A_1 , esto ha sido observado mediante múltiples experimentos de resonancia magnética nuclear (NMR)[56]. En base a esto es plausible proponer que un primer paso de fijación entre el anillo D (donor) y el dominio A_1 del rotaxano,



grado de avance ξ_1 , paso de inicio,

tras la fijación entre el anillo y el dominio A_1 se forma el complejo A_1D , el cual es el estado estable del sistema. Si en esta conformación se hace incidir luz sobre uno de

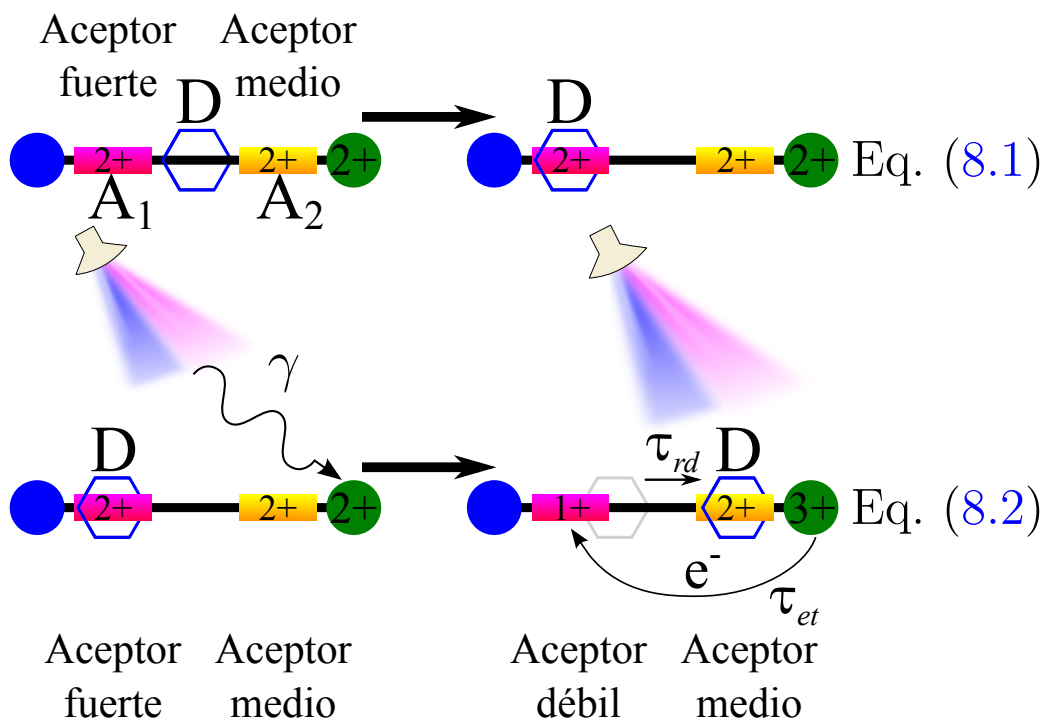
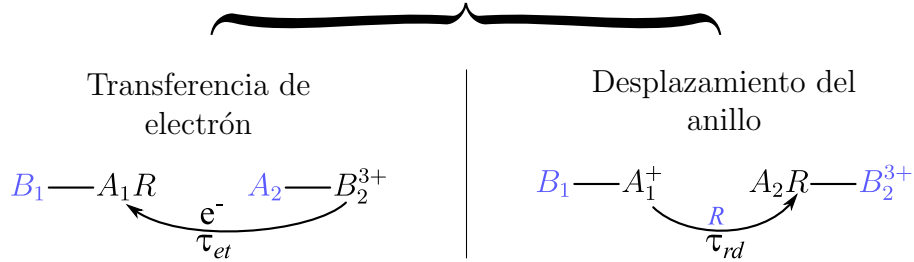


Figura 8.1: Representación gráfica de la foto-activación del rotaxano.

los dominios *stoppers* el cual es foto-activo[56], se logra que este seda un electrón al sitio aceptor A_1 , con lo cual la estación A_1 se convierte en un aceptor débil, mientras que la estación A_2 conserva su carácter de aceptor medio [56]. En tales condiciones se favorece la migración del anillo al sitio A_2 , esta migración ocurre de forma de movimiento Browniano [57, 58]



grado de avance ξ_2 , transporte de carga.



Tras la migración del anillo al dominio A_2 se forma el complejo A_2D que es un isómero del poli(2)rotaxano. Esta reacción ocurre en equilibrio, donde K^\dagger es la constante de equilibrio entre los dos isómeros y depende de los potenciales externos electro-químico y foto-químico

$$K^\dagger = K_{e^-}^o e^{-\Delta\mu_{e^-}/k_B T} K_{\nu}^o e^{-\Delta\mu_{\nu}/k_B T}, \quad (8.3)$$

la dependencia con los campos externos: campo eléctrico debido al desplazamiento de cargas (e^-) y la incidencia de radiación electromagnética en forma de fotones, es descrita mediante una ley de Arrhenius del tipo $K = K_{ext}^o e^{-\Delta F} = K_{ext}^o e^{-\frac{\Delta\mu_{ext}}{k_B T}}$, donde K_{ext}^o denota el valor estándar (campo externo=0) de la correspondiente constante de equilibrio. Dado que en el estado inicial $\mu_{ext}^o = 0$ resulta inmediato que $-\Delta\mu_{ext} = -\mu_{ext}$.

El mecanismo propuesto es equivalente al mecanismo estudiado en las Refs. [3, 2]. Usando la teoría de la termodinámica irreversible lineal a través de la ecuación de Gibbs, podemos establecer el cambio de la energía de Gibbs cada reacción elemental respecto al grado de avance de la misma como:

$$\frac{dG_i}{d\xi_i} = -RT \sum_j^r [\nu_j] \ln \left| \frac{n_j}{n_j^{eq}} \right|, \quad (8.4)$$

con $[i]$ el índice de la reacción y j las especies químicas que participan en la i -ésima reacción. En el caso particular de la ecuación (8.1) tenemos:

$$\frac{dG_1}{d\xi_1} = -RT \left\{ \ln \left(\frac{n_{A_1} n_D}{n_{A_1}^{eq} n_D^{eq}} \right) - \ln \left(\frac{n_{A_1 D}}{n_{A_1 D}^{eq}} \right) \right\}. \quad (8.5)$$

Ahora bien mediante las constantes de equilibrio de las ecuación (8.2) sabemos que:

$$[A_1 D] = \frac{[A_2 D]}{K^\ddagger}. \quad (8.6)$$

Por otra parte de la estequiometría de la reacción (8.1) sabemos que:

$$\begin{aligned} n_{A_1} &= n_{A_1}^o - \xi_1, \\ n_D &= n_D^o - \xi_1, \\ n_{A_1 D} &= n_{A_1 D}^o + \xi_1, \end{aligned} \quad (8.7)$$

si sustituimos $n_{A_1 D}$ en términos de $n_{A_2 D}$ tenemos que el segundo depende de ξ_2 y el primero de ξ_1 . Si queremos dar una expresión para el paisaje de energía que modele el paso del estado $A_1 D$ al $A_2 D$, es necesario poder hallar una función que relacione los grados de avance de las dos reacciones químicas que tienen lugar en nuestro mecanismo.

Si suponemos que las reacciones (8.1) y (8.2) están acopladas, a cada instante de tiempo podemos conocer la contracción del complejo $A_1 D$ de estas dos formas: $n_{A_1 D} = n_{A_1 D}^o + \xi_1$, o $n_{A_1 D} = n_{A_1 D}^o - \xi_2$. Comparando ambas formas se obtiene la siguiente relación

$$\xi_1 = -\xi_2. \quad (8.8)$$

La Eq. (8.8) es un resultado crucial ya que demuestra que se puede estudiar reacciones químicas acopladas con un mismo grado de avance [2]. Ahora bien, sabemos que la forma general de la constante de equilibrio se define[40]

$$K_{eq} = \prod \frac{n_i^{|\nu_i^*|}}{n_i^{\nu_i}}, \quad (8.9)$$

donde ν_i es el coeficiente estequimétrico de los reactivos y ν_i^* el de los productos. Por simplicidad consideraremos que todos los coeficientes ν^* son negativos. Usando esto en la Eq. (8.6) obtenemos

$$n_{A_1 D}^{[2]\nu_{A_1 D}} = \frac{n_{A_2 D}^{|[2]\nu_{A_2 D}|}}{K^\ddagger}, \quad (8.10)$$

aquí el complejo A_1D es el reactivo y el complejo A_2D el producto, de modo que: $^{[2]}\nu_{A_1D} = 1$ y $^{[2]}\nu_{A_2D} = -1$. Notemos que para la reacción (8.1): $^{[1]}\nu_{A_1D} = -1$, mientras que para (8.2): $^{[2]}\nu_{A_1D} = 1$, por lo que al usar el resultado (8.8), podemos establecer la siguiente relación

$$(n_{A_1D}^o + \xi_1)^{|^{[1]}\nu_{A_1D}|} = (n_{A_1D}^o - \xi_2)^{|^{[2]}\nu_{A_1D}|}, \quad (8.11)$$

con la Eq. (8.11) podemos además establecer que

$$(n_{A_2D}^o + \xi_2)^{|^{[2]}\nu_{A_2D}|} = (n_{A_2D}^o - \xi_1)^{\nu_{A_2D}}, \quad (8.12)$$

donde $\nu_{A_2D} = 1$, y usando (8.10) con los resultados previos, finalmente obtenemos

$$(n_{A_1D}^o + \xi_1)^{|^{[1]}\nu_{A_1D}|} = \frac{(n_{A_2D}^o - \xi_1)^{\nu_{A_2D}}}{K^\dagger}. \quad (8.13)$$

Al sustituir (8.13) en (8.5) y usando la dependencia de la constante de equilibrio en los potenciales externos se llega a la siguiente expresión para la diferencial de la energía libre, en función del grado de avance general ξ

$$\frac{dG}{d\xi} = -RT \left\{ \ln \left[\frac{(n_{A_1}^o - \xi)(n_D^o - \xi)}{n_{A_1}^{eq} n_D^{eq}} \right] + \ln \left[\frac{(n_{A_2D}^o - \xi) K_\nu^o K_{e^-}^o}{K_\nu^o K_{e^-}^o n_{A_2D}^{eq}} e^{+\mu_\nu/k_B T_r} e^{+\mu_{e^-}/k_B T} \right] \right\}, \quad (8.14)$$

de modo tal que al simplificar la ecuación (8.14) queda expresada como:

$$\frac{dG}{d\xi} = -RT \left\{ \ln[e^{\mu_{e^-}/k_B T} (n_{A_1}^o - \xi)(n_D^o - \xi)(n_{A_2D}^o - \xi)] - \ln(n_{A_1}^o n_D^o n_{A_2D}^o) + \frac{\mu_\nu}{k_B T_r} \right\}, \quad (8.15)$$

aquí es importante resaltar el hecho de que el reacomodo de cargas que ocurre durante la isomerización del rotaxano es una característica intrínseca de la molécula, a diferencia de la radiación que es un agente netamente externo. Este hecho provoca que el término μ_{e^-} multiplique a las concentraciones, mientras que el término μ_ν se puede separar de la expresión. Finalmente, dado que las fracciones molares n_i 's están normalizadas, su producto es menor a 1 por lo que podemos aplicar la aproximación lineal a los términos $\ln(n_j^o - \xi) \approx (n_j^o - \xi) - 1$ obteniendo:

$$\frac{dG}{d\xi} = -RT \left\{ e^{\mu_{e^-}/k_B T} (n_{A_1}^o - \xi)(n_D^o - \xi)(n_{A_2D}^o - \xi) + \frac{\mu_\nu}{k_B T_r} - (n_{A_1}^o n_D^o n_{A_2D}^o) \right\}, \quad (8.16)$$

tras integrar (8.16) se obtiene la expresión para $G(\xi)$ del modo:

$$G = RT \left\{ \tilde{\mathbf{a}}P^4(\xi) - (n_{A_1}^o n_D^o n_{A_2D}^o)\xi - \left(\frac{\mu_\nu}{k_B T_r} \right) \xi \right\}. \quad (8.17)$$

Donde $\overset{\circ}{a} = e^{\mu_{e^-}/k_B T}$, que representa la *actividad electrostática* del rotaxano y finalmente las expresiones de μ_{e^-} y μ_ν se sustituyen de las derivaciones hechas en el capítulo anterior ecuaciones (7.6) y (7.28) respectivamente.

En la ecuación (8.17), el término $P^4(\xi_1)$ esta dado por:

$$P^4(\xi) = A\xi_1^4 + B\xi^3 + C\xi^2 + D\xi, \quad (8.18)$$

con:

$$A = 1/4, B = (-n_{A_2D}^o - n_D^o - n_{A_1}^o)/3 \quad (8.19)$$

$$C = (n_{A_1}^o n_D^o + n_{A_1}^o n_{A_2D}^o + n_{A_2D}^o n_D^o)/2, D = n_{A_1}^o n_D^o n_{A_2D}^o \quad (8.20)$$

Si consideramos que el sistema esta en oscuridad, es decir no hay frecuencia de excitación, la constante de equilibrio es simplemente K_o . En tal caso el paisaje energético es simplemente descrito por el término $P^4(\xi_1)$. Dado que en tales condiciones el anillo D tiene más probabilidades de estar en el sitio del aceptor fuerte A_1 que en el aceptor medio A_2 , se proponen los siguientes valores de las concentraciones molares: $n_{A_1}^o = 0.5$, $n_D^o = 0.45$ y $n_{A_2D}^o = 0.05$, para dichas condiciones el paisaje energético se muestra en la figura 8.2-a). Estos valores implican que la probabilidad de tener el estado A_2D es muy baja y dado que las concentraciones de A_1 y D son prácticamente iguales, de acuerdo con la estequiometría de la Eq. (8.1) es más probable observar formación del estado A_1D .

En la siguiente sección se tomará en cuenta los efectos de los potenciales externos μ_ν y μ_{e^-} . Empezaremos cualificando el efecto del potencial electro-químico en condiciones sin fotoactivación. Intentar mover una carga dentro de la molécula de su estado de equilibrio a otro requiere trabajo y dado que el sistema de manera natural intentará regresar a su punto de equilibrio, si éste es perturbado fuera de este (principio de Le'Chatelier), deberemos suministrar una cantidad equivalente de energía para mantener al sistema fuera de equilibrio.

8.1.1. Efecto del potencial electro-químico

Supongamos que de algún modo hemos logrado trasladar el electrón una distancia típica de 85 Å desde el dominio foto-activo al sitio A_1 . Retomando la ecuación (7.6), y tomando en consideración que el sistema desplaza un electrón ($z_i = 1$) a la vez, en una primera consideración el potencial eléctrico Φ será descrito por el potencial electrostático de una carga puntual desplazada 85 Å. Entonces, el potencial electro-químico se calcula como:

$$\mu_{e^-} = z_i \Phi \mathcal{F} = \frac{q}{4\pi\epsilon_o} \frac{\mathcal{F}}{r} = \frac{-1.6 \times 10^{-19} [C] 9.6 \times 10^4 [Cmol^{-1}]}{4\pi 8.5 \times 10^{-12} [CV^{-1}m^{-1}] 8.5 \times 10^{-9} [m]} = -1.633 \times 10^4 [Jmol^{-1}] \quad (8.21)$$

Notemos que el valor de μ_{e^-} es negativo y que además el valor de la pendiente es muy alto $16.33 \llbracket kJmol^{-1} \rrbracket$. En comparación con la energía térmica a temperatura ambiente $k_B T = 2.4789 \llbracket kJmol^{-1} \rrbracket$. Este hecho hace ver que el valor del potencial electrostático Coulombico es demasiado grande. En este punto debemos recordar que el sistema es una disolución *i.e.* el campo electrostático se verá reducido (apantallado) debido a la superposición de las nubes electrónicas de la molécula, por cual usaremos el potencial de Debye-Hückel

$$\Phi = \frac{q}{4\pi\epsilon_o} \frac{\mathcal{F}}{r} e^{-r/\kappa}, \quad (8.22)$$

con la distancia de *apantallamiento* $0.2r \sim \kappa \sim 0.5r$, notesé que el valor de κ es del orden del tamaño medio del sistema. Es fácil ver que el valor de $\bar{\mathfrak{a}}$ regula la altura de la barrera de activación del potencial, ver figura 8.2-a).

De modo que si se quiere mover al sistema del estado de equilibrio a un estado *forzado* de no equilibrio, se debe proporcionar una energía equivalente o superior ya que las fluctuaciones térmicas no son suficientes para superar la barrera energética. Dicha energía la proporcionará el baño de radiación y será cuantificada a través del potencial foto-químico.

8.1.2. Efecto del potencial fotoquímico

Como se mencionó anteriormente, ésta contribución se tomará en cuenta mediante la inclusión de la ecuación (7.29). A continuación se muestran los cálculos empleados para implementar el valor apropiado de μ_ν en la ecuación (8.17).

La energía libre total se verá del siguiente modo

$$\frac{G(\xi)}{RT} = \bar{\mathfrak{a}} P^4(\xi) - \left(\frac{h\nu}{k_B T_r} + M(\nu, j_\nu, T_r) \right) \xi, \quad (8.23)$$

donde $M(\nu, j_\nu, T_r)$ es la parte logarítmica de la expresión (7.28). Debemos notar que hay dos temperaturas en nuestra ecuación, una de ellas T_r que como se menciona en el capítulo previo es la temperatura de la radiación incidente de fotones y equivale a la temperatura que tendría un cuerpo negro emitiendo con su máximo en una frecuencia dada y la otra temperatura T es la temperatura del cuerpo que interacciona con la radiación fuera de equilibrio, esta temperatura es simplemente la temperatura ambiente.

Previamente hemos mencionado la importancia de los potenciales externos como método de control sobre el sistema. Una primera aplicación de esta idea es lograr que el potencial sea completamente biestable y entonces que ambos pozos sean igualmente probables ver figura 8.2-b). Físicamente esto implica que la energía libre valga lo

mismo en ambos pozos, lo cual en forma matemática impone las siguientes condiciones

$$\frac{d}{d\xi}[G(\xi) - \tilde{\mu}^0\xi] = 0 \quad (8.24)$$

$$G(\xi) - \tilde{\mu}^0\xi \Big|_{\xi_a} = G(\xi) - \tilde{\mu}^0\xi \Big|_{\xi_b}, \quad (8.25)$$

donde $\tilde{\mu}^0$ es el potencial externo efectivo (electro-químico y foto-químico) y con ξ_a y ξ_b los mínimos de $G(\xi) + \tilde{\mu}^0\xi$. El valor calculado fue de $\tilde{\mu}^0 = 0.0055k_B T$.

Como se muestra en la figura 8.2-b), entre el primer mínimo (sitio A_1) y el segundo (A_2) existe una barrera de potencial. Esta barrera corresponde al estado de transición $A_1 D^\dagger$. A la altura de esta barrera se le ha denominado ΔG^\dagger .

En el caso específico del pozo biestable (8.2-b) azul) la altura de dicha barrera es de $0.000911RT$'s que equivalen a $45.44 \llbracket J mol^{-1} \rrbracket$, esto es del orden de $10.76 \llbracket kcal mol^{-1} \rrbracket$.

En comparación con otros sistemas de dos configuraciones como *oligonucleotidos* vemos que para estas proteínas las energías de activación varían dependiendo de la temperatura de entre 2 a $5 \llbracket kcal mol^{-1} \rrbracket$. Si bien el potencial externo efectivo $\tilde{\mu}$ consta de dos contribuciones (eléctrica y fotónica), en nuestro caso la parte eléctrica μ_e es constante ya que el número de cargas y la distancia que se desplaza la misma están fijas, pero la contribución fotónica si puede variar en base a la energía de los fotones incidentes la temperatura de los mismos, el flujo de fotones incidentes y los coeficientes (A/B) de Einstein.

Todas las propiedades mencionadas dependerán directamente de la fuente de iluminación del sistema (láser, Sol, lámparas incandescentes). Una fuente de luz sencilla de caracterizar es un láser, ya que emite luz coherente y es prácticamente monocromático. Típicamente un láser que emite en visible tiene una potencia de salida de $10mW$. Si suponemos por ejemplo que el láser emite a una longitud de onda de $300nm$ podemos calcular fácilmente el flujo de fotones que éste emite. En tal caso se uso el hecho de que $P = E s^{-1} = (\#fotones)(energía de un fotón) s^{-1}$, es decir $P = j_\nu(h\nu)$. En estas condiciones un láser entrega un flujo máximo de 1.50919×10^{16} fotones por segundo, en un área del tamaño del spot del láser¹. Típicamente el tamaño del spot de un Láser es de $6 \sim 10 \mu m$, lo cual implica que el área que ilumina un láser es de $2 \sim 8 \times 10^{-11} m^2$, mientras que el área típica de una molécula de rotaxano es de $3nm^2$, con lo que el flujo promedio de fotones que un láser de $10mW$ proporciona a una molécula de rotaxano es de 5×10^8 fotones por segundo.

¹En comparación, el flujo de fotones promedio que envía el sol a la tierra es de 3.6×10^{21} fotones por metro cuadrado por segundo.

Otro punto importante es el valor de los coeficientes de Einstein; los valores de A_{21} fueron obtenidos de http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html y a partir de los valores que proporciona el NIST se calculó el valor de B_{21} para la frecuencia de excitación deseada con la Eq. (7.30).

Veamos el efecto neto de μ_ν sobre el potencial. Consideremos que la fuente excitación es un láser azul de 400nm y que el valor de A_{21} usado es de $1.0775 \times 10^7 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ [59], $a = n_{A_1} = 0.5$ y un valor de $j_\nu = 2 \times 10^{13}$ fotones por segundo. En la figura 8.2-c), se muestra la gráfica de $G(\xi)$ con los valores antes mencionados. En este caso debemos precisar que dado que la corriente de fotones es lo suficientemente energética para excitar al electrón fuera de su estado base, el mismo electrón puede migrar al sitio aceptor A_1 de modo que también habrá una contribución debida al potencial electrostático generado por mover al electrón.

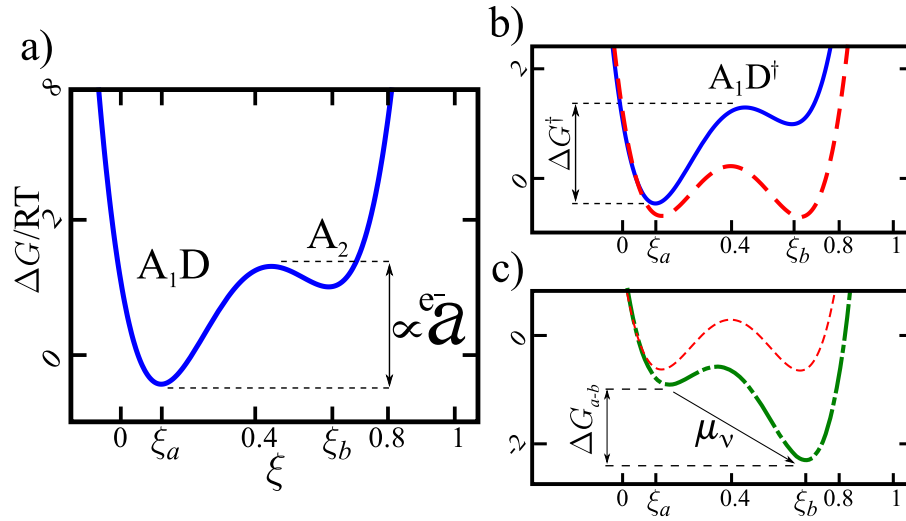


Figura 8.2: Energía libre de Gibbs del sistema rotaxano. a) En ausencia de luz. b) Con μ^0 ajustado para lograr biestabilidad. c) En presencia de luz, fuente de luz de excitación $\lambda = 650nm$ (rojo) a una temperatura ambiente. Potencial externo usado ecuaciones (7.6) +(7.31).

Como podemos apreciar en la figura 8.2-c), la altura de la barrera ΔG^\ddagger ha decrecido notablemente en presencia de la luz de excitación y ahora vale $10.10 \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$. Además, la altura relativa de los pozos se ha invertido haciendo más estable el sitio A_2 respecto al A_1 mientras que la diferencia entre estos dos mínimos de energía ΔG_{a-b} es de $-91.8863 \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$. En el caso sin luz figura 8.2-a) esta diferencia de energías es positiva haciendo más estable al sitio A_1 .

8.1.3. Flujo de fotones y color

Como hemos visto, el término $\mu_\nu \xi$ puede controlar la inclinación preferencial del pozo hacia alguno de los 2 estados A_1 o A_2 , o mantener biestable el paisaje energético dependiendo directamente de la cantidad de energía que proporciona el baño de radiación. Dicha energía es modificable sólo por 3 variables: el color de la radiación (longitud de onda), el flujo de la misma j_ν y la temperatura del sistema.

El valor de estos parámetros debe tenerse a consideración, especialmente si se pretende dar una aplicación viable a la molécula rotaxano [23, 60].

Por simplicidad de la representación gráfica y la posible realización de un experimento se presentan dos pruebas sencillas de elaborar; la primera es suponer que se tiene una fuente monocromática para excitar al sistema y que la temperatura del sistema esta fijada, es decir λ y T constantes. El objetivo de esta prueba es ver como se ve afectado el potencial por el aumento o decremento de la corriente de fotones j_ν , los resultados se pueden ver en la figura 8.3.

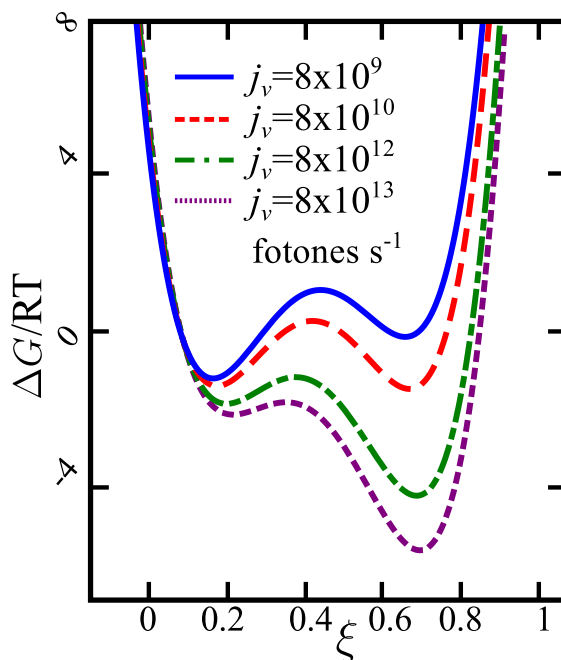


Figura 8.3: Energía libre de Gibbs del sistema rotaxano excitado con luz de 300nm a temperatura $T=300^\circ K$ y $T_r = 7000^\circ K$. Para para distintos valores de j_ν .

Como apreciamos en la figura 8.3 la acción del flujo es: a mayor flujo más estable es el estado A_2 , y si es nulo o muy pequeño se mantiene la preferencia por el estado A_1 . En los datos presentados en la figura 8.3 destaca que el valor del flujo necesario es del orden de $10^9 \sim 10^{13}$ fotones por segundo para lograr desplazar el anillo. Estos valores del flujo están dentro del rango de flujo de salida del láser modelo que es de 10^{16} fotones por segundo y también en comparación con los valores de flujo reportados en experimentos [61] donde se reportan flujos de 10^{13} fotones por segundo. Sin embargo debemos mencionar que en el modelo no se están tomando en consideración efectos de dispersión de la luz por el disolvente en el sistema, para considerar esto en el modelo se debe introducir un factor de atenuación en el potencial foto-químico debido al medio .

La segunda prueba realizada al sistema es comparar el requerimiento energético del sistema cuando es excitado con distintas fuentes, es decir, queremos observar en que condiciones (temperatura, flujo) se pueden obtener resultados similares con distintos colores de luz. En esta prueba sólo se fijó el valor de la temperatura y se escogieron 3 longitudes de onda como fuentes de excitación, en la figura 8.4 se muestran los resultados.

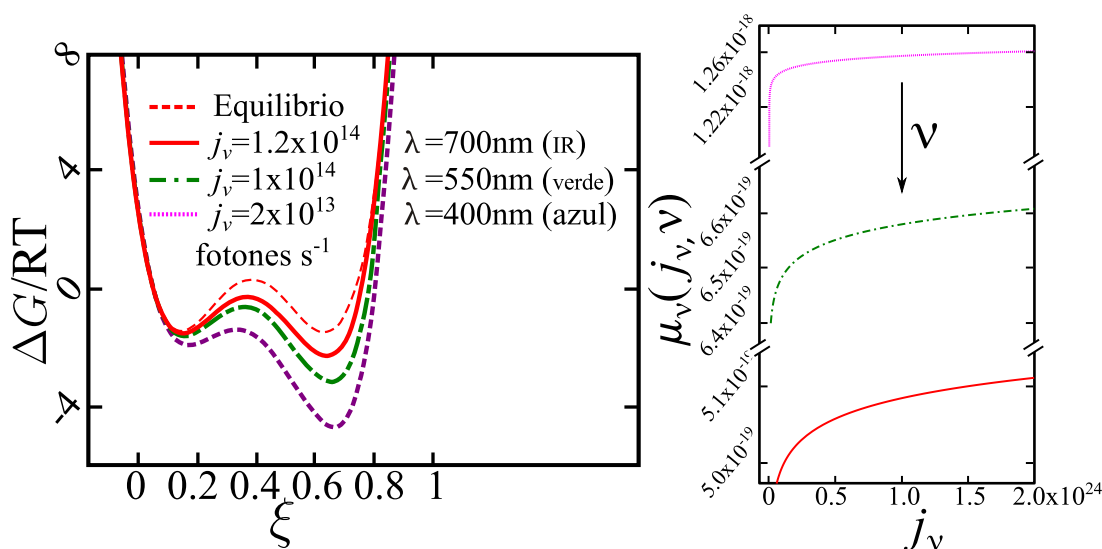


Figura 8.4: Izquierda, energía libre de Gibbs del sistema rotaxano, fijando la temperatura $T=300^\circ\text{K}$ y $T_r = 7000^\circ\text{K}$. Para para distintos valores de j_v y longitudes de onda. Derecha potencial foto-químico en función del flujo para distintas frecuencias de excitación.

Dado que la energía de un fotón de color rojo es menor a la energía de un fotón azul, para lograr un efecto similar en el potencial al conseguido con luz azul, pero con luz roja se debe compensar la diferencia de energía entre fotones. Esto es posible como se aprecia en la figura 8.4 aumentando el número de fotones incidente por segundo, es decir con el flujo j_ν .

Por último, dado que el rango de frecuencias disponibles por una luz policromática (Sol, lamp. incandescente) es muy amplia, mostraremos una tabla comparativa en la que vemos para un espectro más amplio este efecto. En la tabla 8.1 se ha fijado la temperatura y se muestra el valor medio del flujo de fotones que permite al sistema presenta comportarse de manera biestable.

λ [nm]	200	250	300	350	400	450
j_ν						
fotones por segundo	2×10^{12}	4×10^{12}	8×10^{12}	1×10^{13}	4×10^{13}	8×10^{13}
λ [nm]	500	550	600	650	700	
j_ν						
fotones por segundo	8×10^{13}	1×10^{14}	2×10^{14}	4×10^{14}	6×10^{14}	

Tabla 8.1: Rango de flujo de fotones en el que el rotaxano actua como un switch para distintas longitudes de onda, fijando la temperatura ambiente en 300° K y $T_r = 7000^\circ$ K. Valores obtenidos mediante Eq. (7.31).

Como observamos en la figura 8.5 a mayor temperatura mayor el valor de μ_ν .

En la figura 8.6 podemos apreciar que mientras más bajo sea el valor de j_ν menor es el valor de μ_ν . En ambas figuras debemos notar que el mínimo de del potencial foto-químico se alcanza en valores de frecuencia de $10^{13} \sim 10^{15} Hz$ lo cual corresponde a las frecuencias del espectro en el rango del visible+UV.

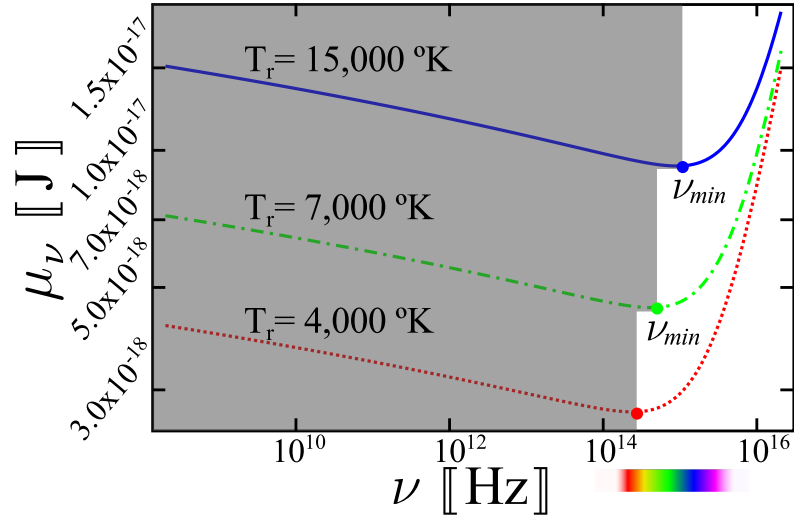


Figura 8.5: Gráfica del potencial foto-químico μ_ν en función de la frecuencia, para distintas temperaturas de radiación T_r (temp. de la fuente de radiación).

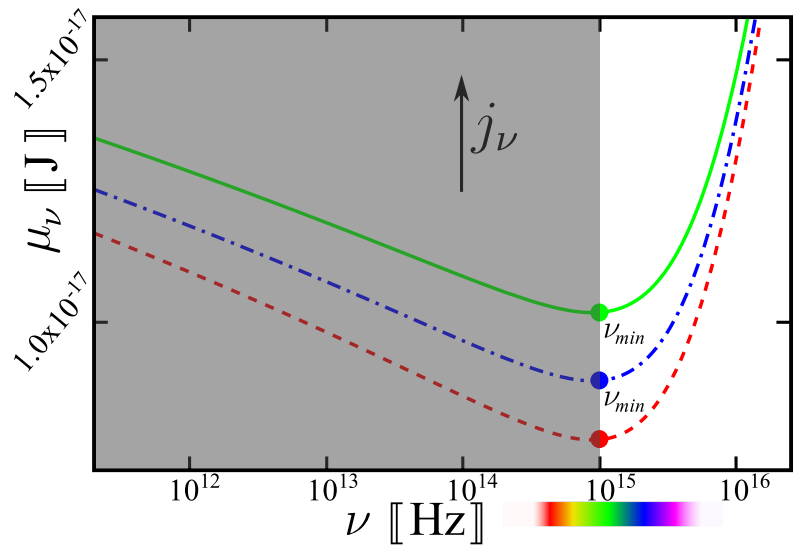


Figura 8.6: Gráfica del potencial foto-químico μ_ν en función de la frecuencia, para distintos valores del flujo j_ν .

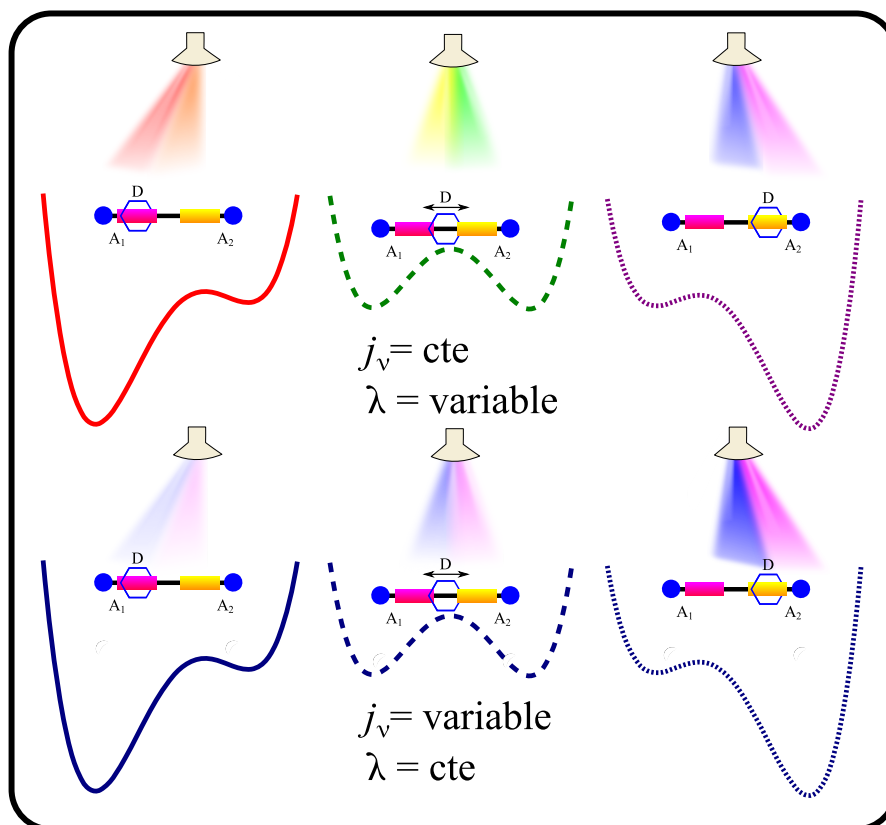


Figura 8.7: Esquematzación del estado del sistema rotaxano bajo 6 condiciones de iluminación. Arriba con un valor de flujo equivalente en 3 casos, sup. izquierda forma del potencial con incidencia de luz de baja frecuencia (IR-rojo-naranja), sup. centro incidencia de luz de frecuencia media (Amarillo, verde), sup. derecha luz de alta frecuencia (Azul, violeta, UV). Abajo con un distintos valores de flujo en todos los casos y λ fija inf. izquierda valor pequeño del flujo, inf. centro valor medio de flujo inf. derecha valor elevado de flujo.

8.2. Ritmos de transición

Ahora que conocemos las situaciones en las que el electrón puede transferirse del *stopper* a la estación A_1 y que a tal efecto a su vez da lugar al desplazamiento del anillo del rotaxano entre un sitio aceptor y otro, debemos determinar el tiempo que tardan en ocurrir la transferencia del electrón y la traslación del anillo. Para ello es necesario determinar los ritmos de transición de la reacción.

8.2.1. Ritmo dominado por difusión

Como hemos visto en la sección anterior, los potenciales externos controlan la inclinación del paisaje energético del sistema, pero también debemos notar que cambios en la inclinación del potencial también modifican la posición de los puntos críticos del potencial y las alturas de las barreras energéticas ΔG^\ddagger y ΔG_{a-b} . De acuerdo con la teoría de Kramers para los ritmos de reacción esto afectará el valor de los mismos.

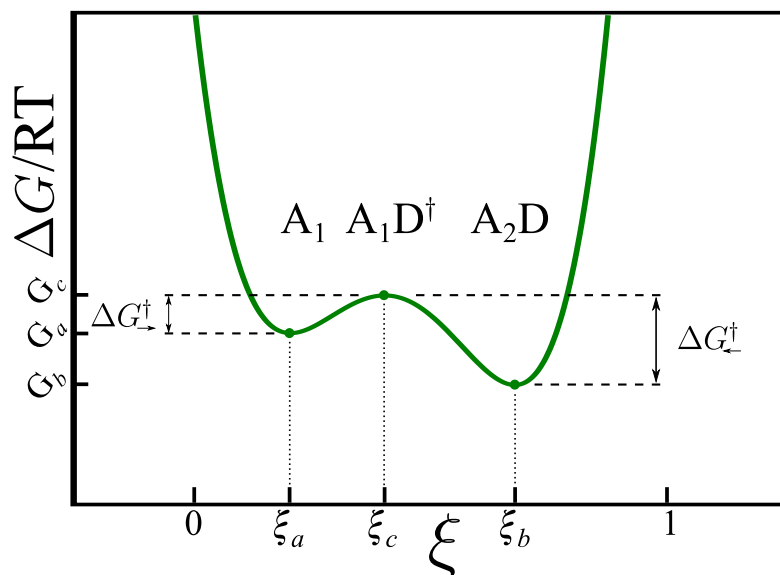


Figura 8.8: Puntos críticos de un potencial biestable, pozos y barreras de energía.

Como sabemos del desarrollo hecho en el capítulo 6, el ritmo de reacción directo k_+ está expresado en función de los valores de las barreras energéticas y las segundas derivadas de la energía libre en el mínimo correspondiente. En el caso del mecanismo

que hemos estudiado, la energía libre es la de Gibbs $G(\xi)$ y las barreras energéticas presentes en el potencial las hemos denominado $\Delta G_{\rightarrow}^{\ddagger}$ y $\Delta G_{\leftarrow}^{\ddagger}$. En la figura 8.8 se muestran tales barreras, así como los puntos críticos y el valor de la energía libre en ellos. Usando la nomenclatura antes establecida, el ritmo directo está expresado como:

$$k_+ = D e^{-\frac{\sqrt{|G_a'' G_c''|}}{2\pi k_B T}} e^{-\Delta G_{\rightarrow}^{\ddagger}/k_B T} \quad (8.26-a)$$

$$k_- = D e^{-\frac{\sqrt{|G_b'' G_c''|}}{2\pi k_B T}} e^{-\Delta G_{\leftarrow}^{\ddagger}/k_B T}. \quad (8.26-b)$$

En nuestro caso mientras $G(\xi)$ se comporte de manera biestable tendremos 3 puntos críticos. El primero de ellos denominado a corresponde al mínimo de energía del estado A_1D el siguiente denominado c corresponde al estado de transición (inestable) A_1D^{\ddagger} y el tercero b corresponde al estado A_2D .

Los parámetros a conocer son los valores a, b, c y conocidos éstos se puede inferir los valores de $\Delta G_{\rightarrow}^{\ddagger}$, $\Delta G_{\leftarrow}^{\ddagger}$ y G'' . Estos valores se obtienen al derivar $G(\xi)$ e igualar a cero la derivada

$$G'(\xi) = -\bar{\mathfrak{a}}(n_{A_1} - \xi)(n_D - \xi)(n_{A_2D} - \xi) + \mu_{\nu} + n_{A_1}n_Dn_{A_2D} = 0. \quad (8.27)$$

En el rango de valores $\mu_{e^-} < \mu_{\nu} < \mu_{\nu}^*$ el polinomio de tercer orden es no degenerado y las raíces se pueden encontrar mediante la siguiente formula:

$$a = \frac{-\mathfrak{b}}{3} - \frac{\mathfrak{c}}{3} - \frac{\mathfrak{b}^2 - 3\mathfrak{c}}{3\mathfrak{c}}, \quad (8.28)$$

$$b = \frac{-\mathfrak{b}}{3} + \frac{\mathfrak{c}(1 - i\sqrt{3})}{6} + \frac{(1 - i\sqrt{3})(\mathfrak{b}^2 - 3\mathfrak{c})}{6\mathfrak{c}}, \quad (8.29)$$

$$c = \frac{-\mathfrak{b}}{3} + \frac{\mathfrak{c}(1 + i\sqrt{3})}{6} + \frac{(1 + i\sqrt{3})(\mathfrak{b}^2 - 3\mathfrak{c})}{6\mathfrak{c}}, \quad (8.30)$$

donde

$$\mathfrak{b} = -\bar{\mathfrak{a}}(n_{A_1} + n_D + n_{A_2D}) \quad \mathfrak{c} = \bar{\mathfrak{a}}(n_{A_1}n_D + n_{A_1}n_{A_2D}), \quad \mathfrak{d} = -\mu_{\nu}/k_B T_r, \quad (8.31)$$

$$\mathfrak{c} = \sqrt[3]{\frac{1}{2}(\Omega + 2\mathfrak{b}^3 - 9\mathfrak{b}\mathfrak{c} + 27\mathfrak{d})}, \quad (8.32)$$

$$\Omega = \sqrt{(2\mathfrak{b}^3 - 9\mathfrak{b}\mathfrak{c} + 27\mathfrak{d})^2 - 4(\mathfrak{b}^2 - 3\mathfrak{c})^3}. \quad (8.33)$$

Dado que los términos \mathfrak{b} , \mathfrak{c} , \mathfrak{d} dependen de μ_ν y de μ_{e^-} las tres raíces dependerán implícitamente de $\mu_\nu(\nu, j_\nu, T)$, por lo que a su vez heredarán esa dependencia a los ritmos $k_+(\nu, j_\nu, T)$ y $k_-(\nu, j_\nu, T)$.

Antes de evaluar los ritmos debemos realizar la siguiente consideración: Nuestra energía $G(\xi)$ depende del grado avance, el cual es una *variable adimensional*, por lo que el término $\sqrt{G''_a G''_c}$ tiene unidades de energía, mientras que el coeficiente de difusión D^* tiene unidades de $[\text{área } s^{-1}]$ y como sabemos los ritmos de reacción tiene unidades de $[s^{-1}]$, por lo cual nuestra definición de ritmos debe ser dividida por una *longitud característica al cuadrado*. Para el caso del sistema rotaxano, esta longitud característica es la longitud del rotaxano

$$D_{e^-} = \frac{D^*}{\delta^2}. \quad (8.34)$$

El valor de nuestra longitud característica δ fue el reportado por Balzanni et al. [56] $\delta = 1.3 \text{ nm}$, que corresponde a la distancia que se mueve el electrón y asumiremos de igual manera que el sistema está disuelto en agua con lo que el valor de D^* será de $0.8 \sim 2.27 \times 10^{-10} [m^2 s^{-1}]$, valores experimentales medidos por Miyawaki et al. [62]².

Concentración $[mM]$	1.3	20	40	57	80	85	108	113
$D^* [\times 10^{-10} m^2 s^{-1}]$	2.27	1.57	1.36	1.35	1.05	1.10	0.80	0.91

Tabla 8.2: Valor experimental del coeficiente de difusión del electrón, para rotaxanos disueltos en agua a diferentes concentraciones, datos originales tomados de la referencia [62].

En la figura 8.9 se muestra la dependencia de los ritmos con la longitud de onda de la radiación incidente o frecuencia.

Utilizando los datos de la tabla 8.2 tenemos que para el caso $D^* = 0.8 \times 10^{-10} [m^2 s^{-1}]$ el valor máximo de los ritmos k_+ y k_- es de $6.0 \times 10^8 [s^{-1}]$ ($\sim 300 \text{ nm}$) lo cual corresponde a un tiempo propio para las transiciones del electrón de $\tau = 0.16 \times 10^{-8} [s]$, mientras que si tomamos el valor mínimo de los ritmos $9.76 \times 10^7 [s^{-1}]$ (correspondiente a 820 nm) se obtienen valores de $\tau = 0.01 [\mu s]$, estos tiempos de transición son bastante rápidos, aun así caen dentro del rango de tiempos propios reportados experimentalmente que son del orden de $1 [ns] \sim 50 [\mu s]$ [56, 63, 64].

²Material complementario del artículo.

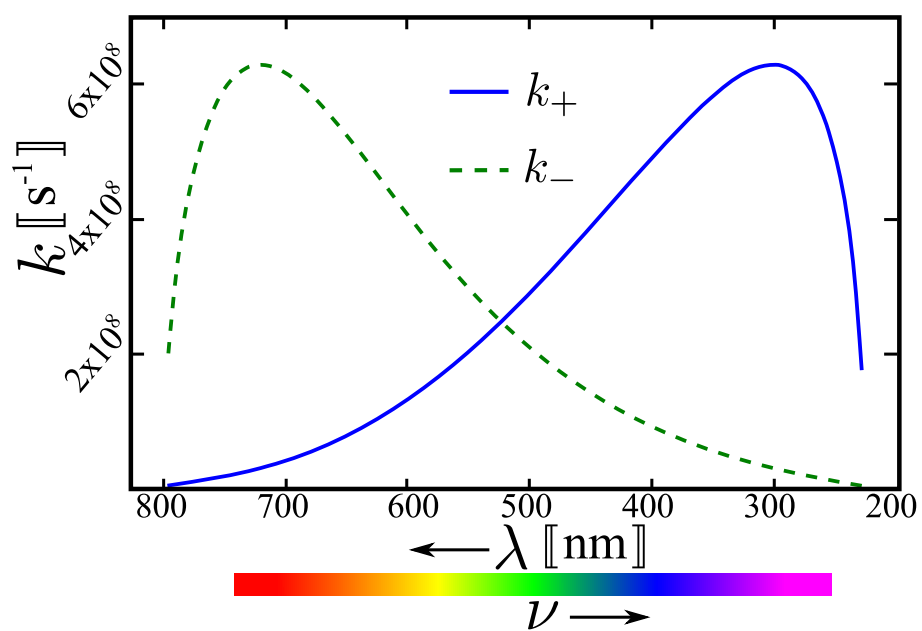


Figura 8.9: Gráfica de los ritmos de reacción k_+ k_- en función de λ ó ν . En este caso el valor del coeficiente de difusión usado fue $D^* = 0.8 \times 10^{-10} [m^2 s^{-1}]$.

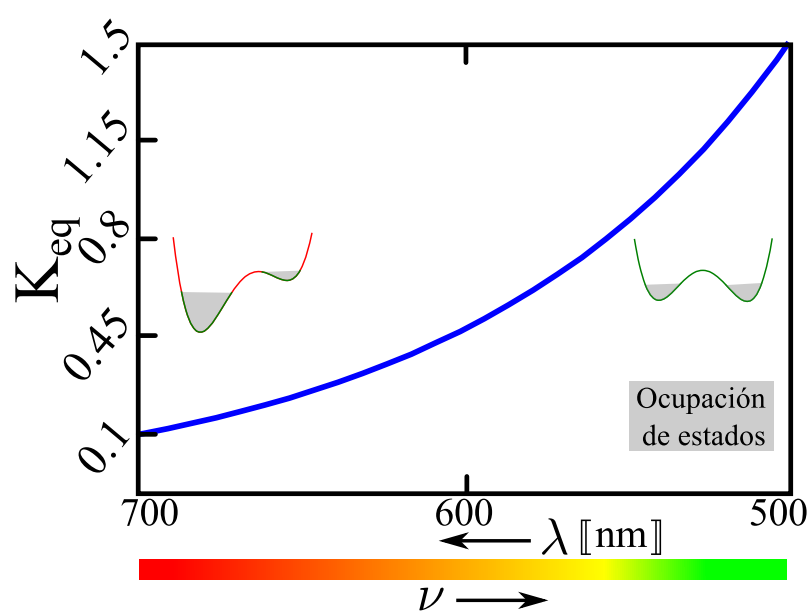


Figura 8.10: Gráfica de la constante de equilibrio K_{eq} en forma adimensional como función de λ ó ν .

T [°K]	k_{et} [s ⁻¹]	k_{bet} [s ⁻¹]	k_{rd} [s ⁻¹]	τ_{et} [μs]	τ_{rd} [μs]
293	1.7×10^5	1.4×10^5	3.5×10^3	7	285
299	1.8×10^5	1.4×10^5	1.3×10^3	7.1	78
303	2.5×10^5	1.5×10^5	2.1×10^3	6.7	47

Tabla 8.3: Valor experimental de los ritmos de reacción para rotaxanos disueltos en agua a diferentes temperaturas, datos originales tomados de la referencia [56].

	Bulk	ZnP		AuP ⁺	
	Zn ₂ //Au ⁺	1.2×10^{10}	1.3×10^9	1.1×10^{10}	5×10^8
k_{et} [s ⁻¹]	Zn ₂ //Ag ⁺ //Au ⁺	1.2×10^{10}	1.1×10^9	2×10^{10}	2×10^9
	Zn ₂ //Cu ⁺ //Au ⁺	1.2×10^{10}	5.1×10^9	3.9×10^{10}	1.6×10^9

Tabla 8.4: Valor experimental de los ritmos de reacción para rotaxanos disueltos en agua para diferentes moléculas Stoppers y foto-reactivo, datos originales tomados de la referencia [64].

En las tablas 8.3 y 8.4 k_{et} es el ritmo de *transferencia de electrón* del sitio foto-activo al sitio A_1 y k_{bet} es el ritmo de la reacción inversa. Mientras que k_{rd} es el ritmo de desplazamiento del anillo. Otro aspecto importante que se deriva de los desarrollos hechos a partir del modelo es que la longitud de onda de excitación afecta directamente el valor del cambio energía entre los isómeros del rotaxano. Es decir ΔG_{a-b} depende de λ , si ahora graficamos el ritmo neto $k_+ - k_-$ de transferencia del electrón como función de ΔG_{a-b} , obtendremos un comportamiento en el equivalente al predicho por Marcus en su teoría de transferencia de electrones [9], como veremos en la figura 8.11. La diferencia de energía entre los mínimos calculada va de los 0[eV] a los 1,5[eV] y concuerda con valores medidos experimentalmente [63], aunque también debemos mencionar que dependiendo del tipo de rotaxano y el disolvente, esta diferencia puede ser de incluso 1[eV][61].

	Disolvente								
	PhCN	THF	TN	PhCN	THF	TN	PhCN	THF	TN
ΔG_{a-b} [eV]	-0.25	-0.19	-0.02	-0.24	-0.17	-0.08	-0.22	-0.13	-0.15

Tabla 8.5: Diferencia de energía entre mínimos ΔG_{a-b} para rotaxano disuelto en distintas sustancias, medidos en diferentes circunstancias, datos originales de la Ref. [63].

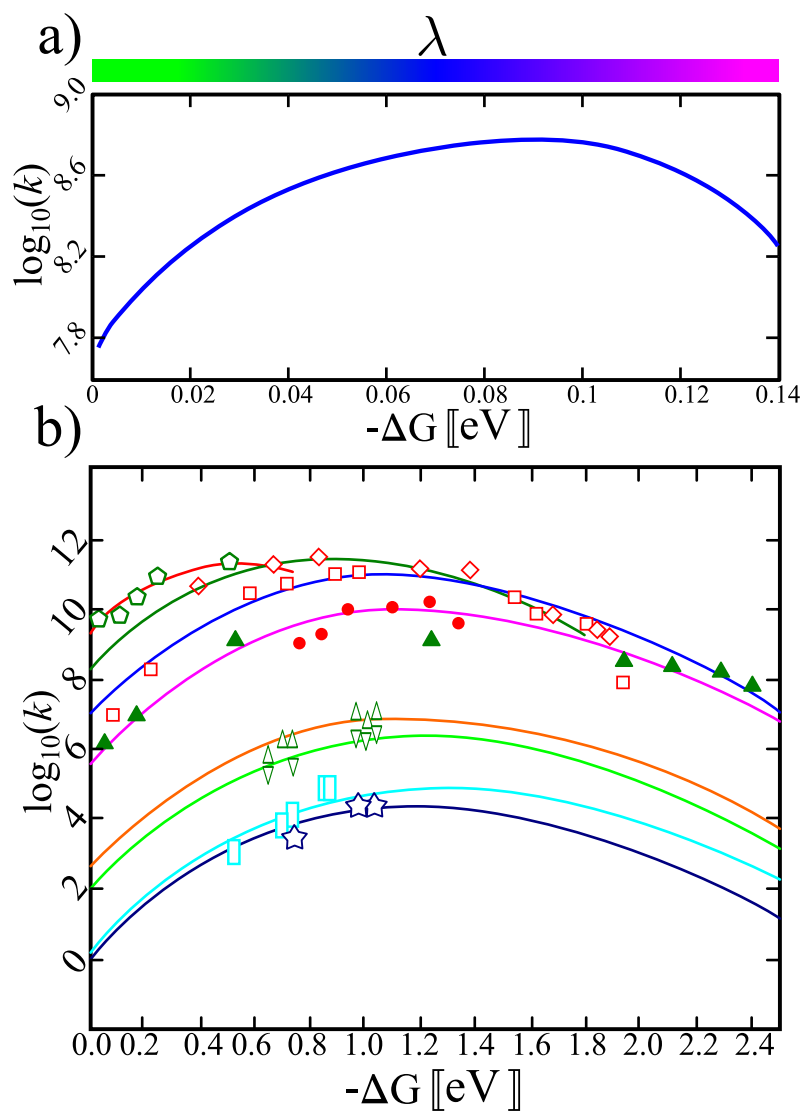


Figura 8.11: a) Gráfica semilog del ritmo neto $k_{et} = k_+ - k_-$ como función del cambio de energía entre mínimos $-\Delta G_{a-b}$. b) Datos experimentales del ritmo de transferencia de electrón en moléculas de citocromo ajustados con el modelo clásico de Marcus, imagen original de la Ref. [?].

k_{et} $[[s^{-1}]]$	3.52×10^8	5.88×10^8	5.57×10^8	1.25×10^8
ΔG_{a-b} $[[eV]]$	0.04	0.08	0.1	0.14
λ $[[nm]]$	418	298.5	275.5	210

Tabla 8.6: Ritmos de transferencia de electrón k_{et} para distintos valores de la diferencia de energía entre mínimos ΔG_{a-b} para rotaxano y su longitud de onda asociada. Datos calculados a partir de las Eqs. (8.26)

8.2.2. Procesos no difusivos

Anteriormente hicimos la suposición de que el transporte del anillo en el sistema rotaxano era un proceso dominado por la difusión, sin embargo se puede prescindir de dicha suposición. En tal caso hay varias formas de proceder para calcular los ritmos de transición de la reacción. Una forma de proceder es retomar la ecuación (6.5) y despreciar el término debido a la difusión $-D \frac{\partial \rho}{\partial \xi}$, hecho esto se puede discretizar la ecuación con lo que se puede obtener una aproximación para el flujo.

$$j = -\frac{D}{k_B T} \rho \frac{\Delta U}{\Delta \xi}. \quad (8.35)$$

Aquí ΔU será el cambio total de energía entre el estado inicial ξ_a y el final ξ_b , de igual modo $\Delta \xi$. En este caso la relación $k \propto j$ seguirá siendo válida. Nótese que en este caso la expresión para el ritmo no seguirá una ley de Arrhenius y que además no se requiere que la energía sea de tipo doble pozo ya que no se requiere evaluar la energía en el punto crítico ξ_c .

Otra manera de proceder que es completamente distinta al método de Kramers y es suponer que el proceso es meramente cuántico, en tal caso recurriremos a la teoría de los ritmos absolutos [65], esta teoría nos dice que el factor pre-exponencial de la formula de Arrhenius es simplemente $\frac{k_B T}{h} \frac{Z_{\ddagger}}{Z_R Z_P}$, con h la constante de Planck y Z la función del partición de los reactivos, productos y complejo activado. Este factor sólo depende de la temperatura del medio de ahí el nombre de ritmo absoluto. De modo que en dicha teoría los ritmos de reacción son

$$k_+ = \frac{k_B T}{h} \frac{Z_{\ddagger}}{Z_{A_1 D} Z_{A_2 D}} e^{-\Delta G_{\ddagger}^+ / K_B T}, \quad k_- = \frac{k_B T}{h} \frac{Z_{\ddagger}}{Z_{A_1 D} Z_{A_2 D}} e^{-\Delta G_{\ddagger}^- / K_B T}. \quad (8.36)$$

A continuación se muestra como estos ritmos cambian según la frecuencia de excitación incidente sobre el sistema rotaxano. Usando esta teoría el valor de los ritmos

de reacción obtenidos es del orden de $10^{12} \text{[s}^{-1}\text{]}$ lo cual equivale a tiempos de transición $\tau \sim 10^{-12} \text{[s]}$, estos tiempos son típicos de procesos de excitación entre niveles atómicos, sin embargo son muy cortos en comparación con los valores experimentales reportados para el tiempo de transferencia del electrón y de difusión del anillo en rotaxanos.

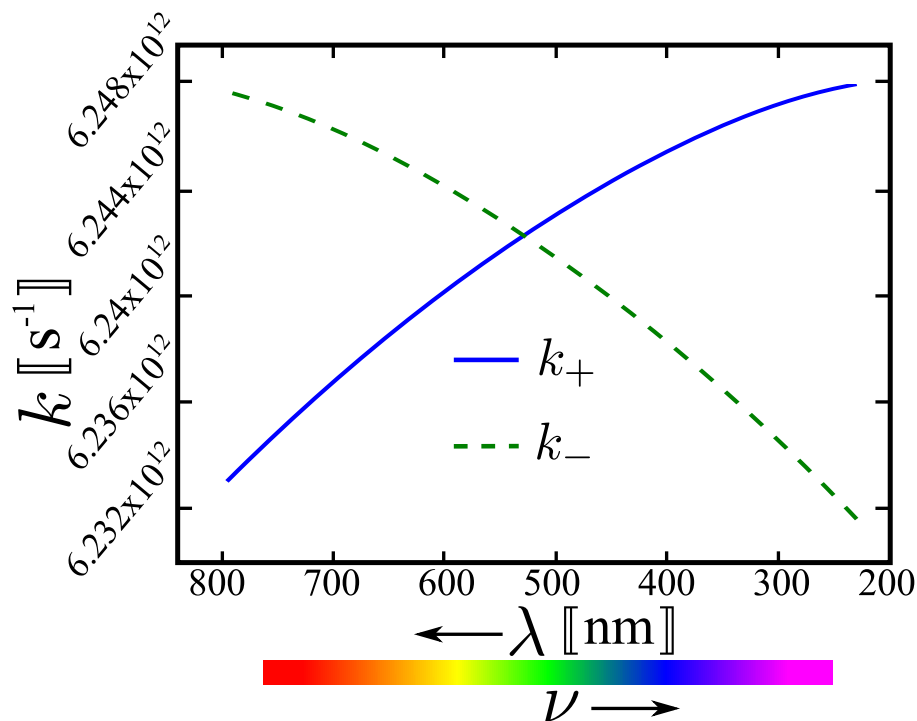


Figura 8.12: Gráfica de los ritmos de reacción k_+ k_- absolutos en función de λ ó ν .

8.3. Producción de entropía durante la foto-activación

Otro aspecto importante de la dinámica del proceso estudiado es la producción de entropía. En nuestro proceso tendremos varias contribuciones a la producción de entropía tales como: la reacción química, el transporte de cargas eléctricas, la absorción de fotones y el desplazamiento difusivo del anillo entre estaciones. En los capítulos 4 y 7 se estableció el formalismo para estudiar la producción de entropía en sistemas físicos, químicos, electro-químicos y foto-químicos. Ahora en esta sección se

presentará la deducción de la densidad de producción de entropía σ_{rotax} para el caso del rotaxano el cual implica varios de estos procesos a la vez.

$$\sigma_{rotax} = \frac{1}{T} \frac{d\tilde{G}(\xi)}{dt} + \sigma_{diff} = \frac{1}{T} \frac{d\tilde{G}(\xi)}{d\xi} \frac{d\xi}{dt} + \sigma_{diff}, \quad (8.37)$$

donde $\tilde{G}(\xi)$ es la energía libre de Gibbs molar y σ_{diff} la producción de entropía debida a la difusión del anillo. A continuación debemos sustituir el valor de $\tilde{G}(\xi)$ con la expresión (8.17) para obtener la siguiente expresión tras derivar

$$\begin{aligned} \sigma_{rotax} = \frac{1}{T} \left[\tilde{G}_o - k_B T (n_{A_1}^o - \xi)(n_D^o - \xi)(n_{A_2D}^o - \xi) - \mu_{e^-} - \mu_\nu \right] \frac{d\xi}{dt} \\ + \frac{1}{T} D_{ring}^* \nabla n_{ring} \left[T \nabla \left(\frac{\mu_{ring}}{T} \right) - \vec{F} \right] \geq 0. \end{aligned} \quad (8.38)$$

aquí \tilde{G}_o es el valor estándar de la energía libre de Gibbs, D_{ring}^* es el coeficiente de difusión del anillo, n_{ring} su fracción molar y μ_{ring} su potencial químico. La Ec. (8.38) constituye únicamente la producción de entropía del rotaxano tras absorber la luz incidente e isomerizarse a través de dos procesos difusivos asociados al electrón y al anillo.

Dado que en el modelo no estamos considerando una reemisión de fotones por parte del rotaxano, toda la energía absorbida se usa para mover el electrón y el anillo.

En el caso en el que el rotaxano reemite fotones, la energía disipada por el cambio de frecuencia será la diferencia entre los potenciales foto-químicos de la radiación incidente μ_ν^i y el de la radiación emitida por el rotaxano μ_ν^e , cada cual estará a una temperatura de radiación diferente³, por lo tanto $\Delta S_\nu = \mu_\nu^i/T_r^i - \mu_\nu^e/T_r^e$ [66].

Sin embargo, debe enfatizarse que al considerar la reemisión de luz por parte del rotaxano a su vez implica una modificación en el esquema de reacciones (8.1)-(8.2). El efecto de esta reemisión sobre el paisaje de energía es un problema abierto que constituye una de las perspectivas de este trabajo.

³En al ref. [66] se estudia el caso general de la interacción radiativa dos cuerpos.

Capítulo 9

Conclusiones y perspectivas



A partir de nuestro modelo para el transporte de cargas en el rotaxano se puede calcular satisfactoriamente los ritmos de reacción y los tiempos propios de transferencia del electrón, así como el desplazamiento del anillo del rotaxano. Los valores calculados con el modelo corresponden a valores medidos experimentalmente [63].

Otra contribución novedosa del trabajo fue el proporcionar un modelo para la dependencia de los ritmos de reacción con la frecuencia de excitación de la luz. Este resultado mostró además estar directamente relacionado con el cambio neto de energía ΔG_{a-b} entre los estados A_1D y A_2D , lo cual muestra que el ritmo neto k_{et} sigue una dinámica de tipo Marcus, lo cual comprueba la validez del modelo. Sumado a este resultado, se encuentra también el haber brindado una expresión para la afinidad foto-química fuera de equilibrio. También debemos mencionar que el valor del flujo de fotones calculado mediante la expresión del potencial foto-químico, coincide con los valores típicamente reportados en experimentos [61]. Además a partir de los modelos de afinidad electro-química y foto-química se obtuvo la afinidad efectiva del proceso que permitió calcular la producción de entropía del proceso de transporte de cargas foto-activado.

Sumario de resultados

- Modelación del potencial biestable, modulación de la altura de barreras energéticas y control de la inclinación del potencial a partir de la termodinámica del sistema.
- Obtención del potencial foto-químico fuera de equilibrio.

- Flujo de fotones predicho por el modelo en concordancia con datos experimentales.
- Obtención de los ritmos de reacción como función de la longitud de onda de la radiación incidente, para la reacción foto-química.
- Calculo del ritmo de transferencia de electrón acorde a valores experimentales.
- Equivalencia entre el modelo propuesto y el modelo de Marcus.

Trabajos futuros

Como se mencionó en el capítulo introductorio es posible construir rotaxanos con más de dos estaciones, los cuales pueden ayudar a la síntesis de cadenas pequeñas de péptidos. En este caso el anillo del rotaxano puede trasladarse a través de las diversas estaciones transportando nucleótidos que van uniéndose con más nucleótidos localizado en las estaciones. Experimentos de esta naturaleza plantean la posibilidad de aplicar el modelo descrito aquí en forma cíclica, tal como se hizo para el motor molecular cinesina [2]. Empleando la metodología descrita en la Ref. [2] es posible obtener un paisaje energético asimétrico para múltiples ciclos de reacciones consecutivas que describen el avance del motor, en el caso de la cinesina por el microtúbulo, en el caso del rotaxano lo haría por su eje y estaciones, o de manera análoga puede describir el número de rotaciones de un motor giratorio como la F_0F_1 ATPasa. Este paisaje de energía permite a su vez calcular la fuerza del proceso y al implementar esta fuerza en un modelo Langevin, es posible describir la caminata Browniana de un conjunto de estos motores en el tiempo. En el caso de la cinesina y la sintetasa estas caminatas han sido observadas experimentalmente [67, 68]. A continuación mostramos estos resultados experimentales en comparación con los resultados del modelo Langevin empleando el modelo cíclico de nuestra energía potencial. Un comportamiento similar deberá presentarse en el caso del rotaxano al haber evidencia experimental del carácter Browniano del desplazamiento del anillo [57, 58].

Otro trabajo futuro se desprende de explorar modelos para los ritmos de reacción en procesos no gobernados por difusión, en el Capítulo 8 sección 8.2.2 donde se presenta de manera esquiva un modelo de ritmos que requieren asumir la presencia de difusión en el sistema. También el explorar el mecanismo de foto-activación considerando el caso de reemisión de fotones. Por último el modelo de afinidad foto-química plantea muchas posibilidades al explorar sistemas no ideales como el caso de cuerpos no-grises.

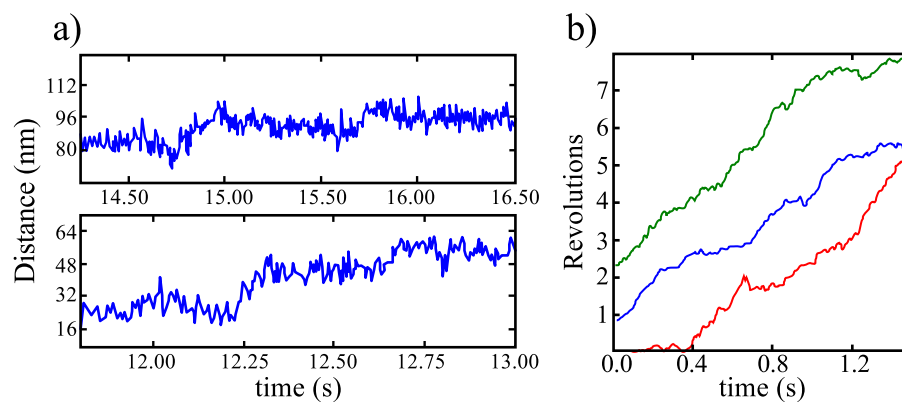


Figura 9.1: Caminatas aleatorias de distintos motores moleculares. a) Caminata aleatoria de cinesina en trampa optica, imagen original de la Ref. [67]. b) Rotaciones aleatorias de un motor $F_1ATPase$, imagen original de la Ref. [68].

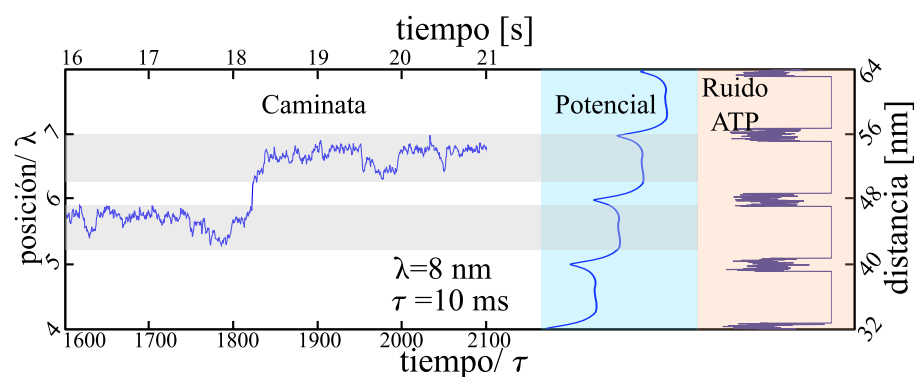
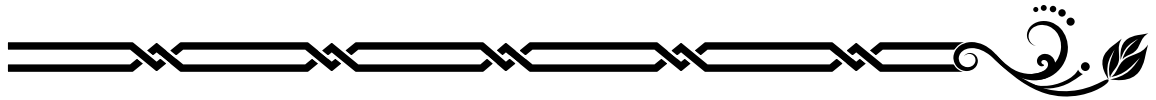


Figura 9.2: Caminata Browniana en el tiempo de un motor de cinesina EG5, obtenida mediante un modelo Langevin.

Apéndice A

Procesos celulares mediados por motores moleculares



A.1. Generación de ATP y la F_0F_1 ATPasa

El proceso para producir *ATP* a partir de *ADP* y fosfatos se conoce como fosforilación del *ADP*. Este proceso sucede en el espacio intermembranal de las mitocondrias donde reside un fascinante complejo molecular, la F_0F_1 ATPasa que en conjunto con la ETC realizan un proceso llamado fosforilación oxidativa.

La F_0F_1 ATPasa

La F_0F_1 ATPasa es también un motor molecular que funciona como una especie de revolver. En lugar de *balas*, carga con moléculas de *ADP* y fosfatos P_i , y mediante la rotación del revolver se *cataliza* la formación de *ATP*. La fuerza que genera esta rotación es de carácter electromotriz debida a la entrada de protones a la matriz mitocondrial mediante un bombeo de los mismos. Pero esta entrada es posible sólo si la F_0F_1 ATPasa genera *ATP*, es decir la F_0F_1 ATPasa solo funciona si hay un flujo de H^+ al interior de la mitocondria. Pero el flujo de protones es debido a su vez por la síntesis de *ATP* lo que implica que ambos procesos están acoplados formando parte del mismo ciclo. Una vez concluida la síntesis de *ATP*, éste es expulsado de la mitocondria mediante otra enzima llamada ATP:ADPtranslocasa y el bombeo de protones y absorción de *ADP* y fosfatos comienza nuevamente.

El bombeo es llevado a cabo por la sección F_0 de la sintetasa que es descrita como un canal por el cual pasan los protones y generan la rotación la sección F_1 que

88A. PROCESOS CELULARES MEDIADOS POR MOTORES MOLECULARES

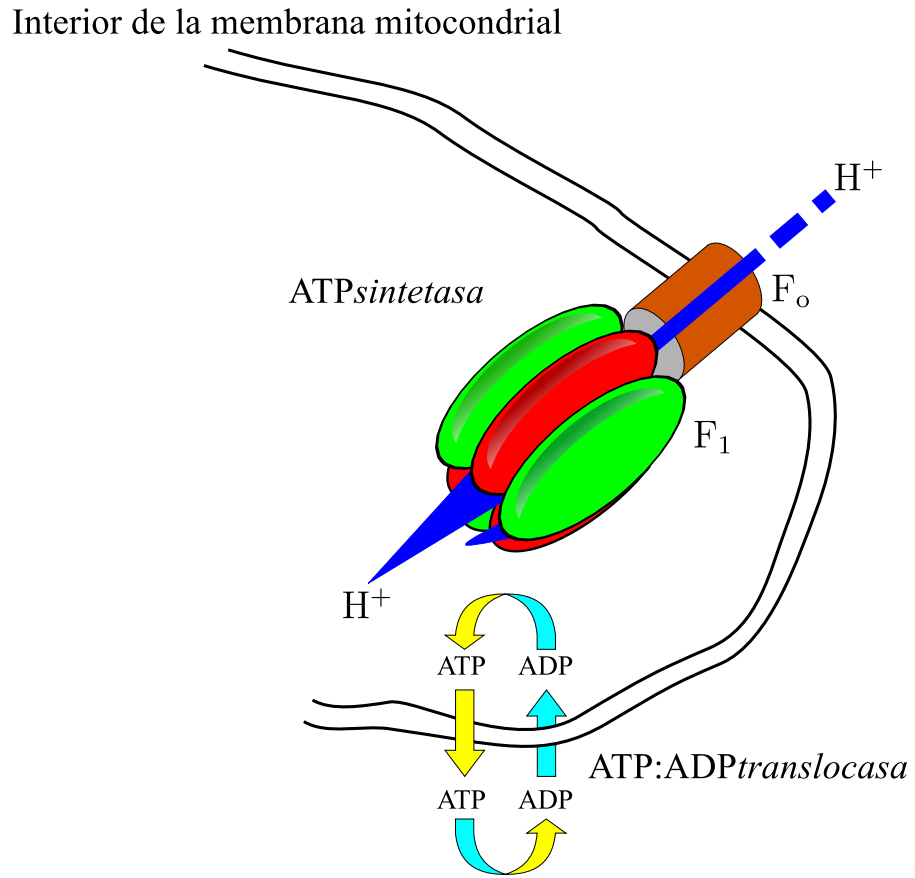


Figura A.1: Esquema de la F_0F_1 ATPasa.

es la que se encarga de la síntesis de *ATP* en esta sección se hayan 3 subunidades que actúan como sitios activos para el *ADP* y los *P_i*'s, así en cada rotación de la sección *F₁* son generados tres *ATP*'s con el bombeo de 10 protones. Este modelo para la *F₀F₁ATPasa* fue propuesto por Paul Boyer y es una pieza clave de su trabajo acreedor al premio Nobel de química de 1997. En la figura A.2 se muestra un esquema de este modelo.

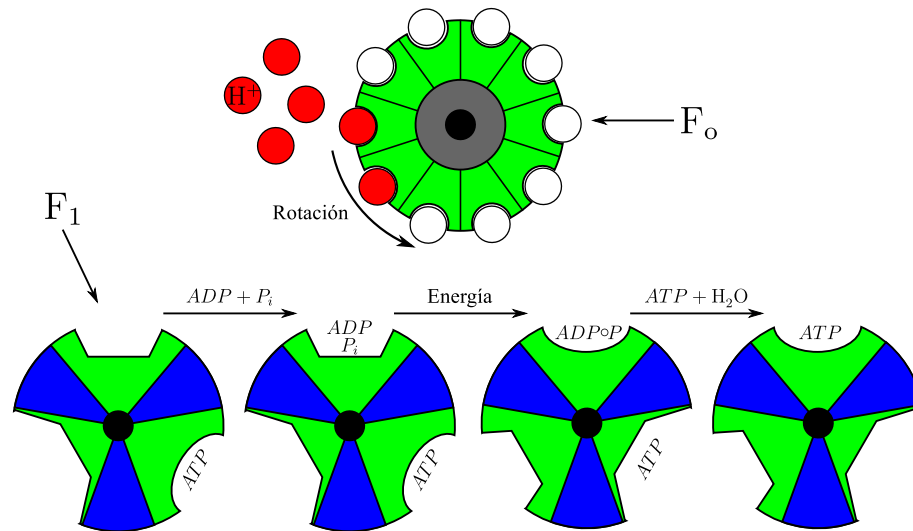


Figura A.2: Esquema del modelo de Boyer para las secciones *F₀* y *F₁*.

El bombeo de H^+ , también llamado (transporte vectorial) [69] esta a su vez acoplado a la ETC, ya que el gradiente de protones generado durante el bombeo impulsa el movimiento de electrones de la ETC.

La ETC

La ETC consiste en cuatro largas cadenas proteicas contenidas en el interior de la membrana mitocondrial, de las cuales tres de ellas interactúan tanto con el núcleo de la mitocondria como con la membrana misma mientras que la otra solo con el núcleo de la mitocondria. Esta interacción se da de manera sincronizada debido a dos pequeñas moléculas presentes en la membrana mitocondrial, una de ella es la *ubiquinona* [69] la cual es hidrofóbica. Su contraparte es una proteína hidrofílica¹

¹Soluble en agua.

90A. PROCESOS CELULARES MEDIADOS POR MOTORES MOLECULARES

llamada *citocromo c*, estas moléculas generan las fuerzas que permiten la transferencia de protones y electrones de un lado a otro de la membrana mitocondrial. En la figura A.3 se muestran las componentes de la ETC.

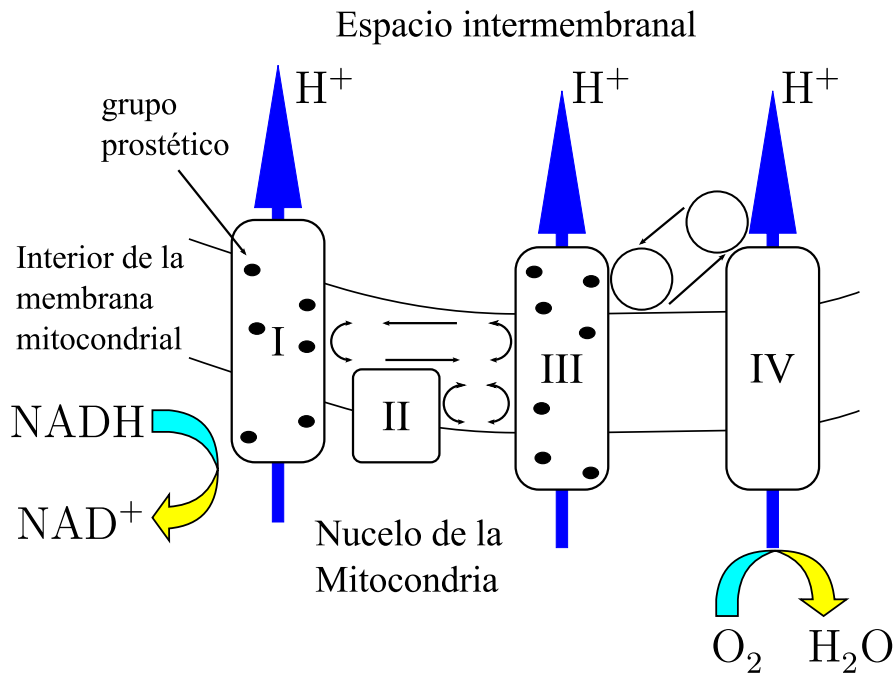


Figura A.3: Esquema de la ETC.

La ATP:ADPtranslocasa

La expulsión de *ATP* de las mitocondrias y el ingreso de *ADP* a las mismas, es un proceso catalizado por una misma membrana proteica la ATP:ADPtranslocasa, la inhibición de este proceso de transporte impide la síntesis de *ATP*, que a su vez frena el bombeo de protones y detiene la ETC y los ciclos subsecuentes anidados. Esto ocurre cuando las necesidades energéticas del organismo están satisfechas.

En la figura A.4 se muestra la interconexión entre la generación de *ATP* y el mecanismo de movilización de vesículas mediado por motores moleculares como la cinesinas o dineínas, estos motores se encargan del transporte intracelular.

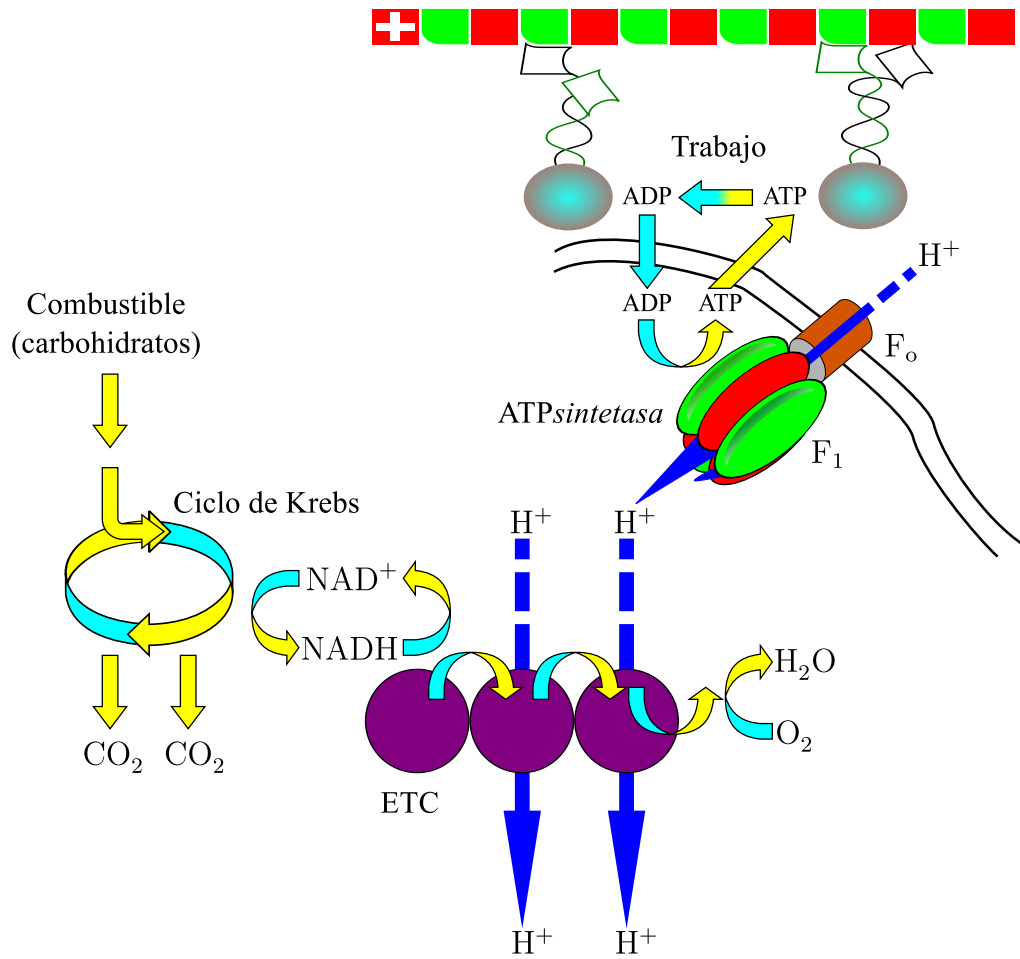
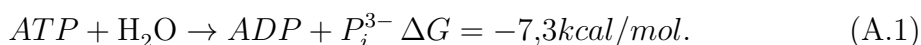


Figura A.4: Esquema simplificado de la oxidación de carbohidratos y ciclo síntesis/consumo del ATP y su uso en procesos celulares.

A.2. Transporte intracelular

Estudios recientes han identificado 3 tipos de moléculas como las principales protagonistas en el transporte intracelular [1]. Estas tres moléculas son la *Miosina*, la *Dineína* y la *Cinesina*. Cada una de estas moléculas en realidad conforman una *familia*, habiendo una gran gama de ellas dependiendo del organismo o el tipo de tejido al cual pertenezca la célula en cuestión. Los 3 tipos son proteínas consideradas ATPasas, es decir son capaces de efectuar la hidrólisis del ATP (reacción química que libera un fosfato del ATP convirtiéndose en un ADP y una molécula de fósforo inorgánico P_i)



Esta reacción es además exotérmica². La función de dichos motores es variada ya que regulan el tráfico de moléculas hacia dentro de la célula y hacia afuera de la misma. El traslado de moléculas hacia el interior celular es llamado endocitosis. En este proceso se introducen moléculas que servirán a la célula como nutrientes y combustible para que la célula crezca, se reconstruya o se reproduzca.

El proceso de transporte de moléculas hacia el exterior de la célula es llamado exocitosis. En la exocitosis las moléculas transportadas son desechos del metabolismo celular, moléculas mensajeras que sirven como señales para comunicarse con otras células o simplemente útiles para activar funciones necesarias del metabolismo de la célula. En los proceso de endocitosis se han identificado la actividad de dineína y miosina, mientras que en los de exocitosis a la cinesina y miosina [1].

Como se mencionó con anterioridad, cada uno de estos tres tipos de proteínas constituyen por si mismos una familia. En el caso de la familia de las miosinas, la **miosina de tipo V**, será la más significativa, ya que en conjunto con los filamentos de actina participa activamente en el transporte intracelular [1]. De las tres es la única que realiza transporte en ambas direcciones. Esto lo hace a lo largo de los filamentos de actina y principalmente transporta vesículas.

La **dineína** es, junto con la cinesina, la proteína motora más importante asociada a los microtúbulos. Ésta se mueve hacia al extremo «menos» (Minus End) del microtúbulo (movimiento retrógrado) [1]. La dineína es clave en el transporte inverso de sustancias en la célula. Este hecho reviste gran importancia en el axón neuronal, y en el movimiento de Cilios y Flagelos.

La **cinesina** o **kinesina** es un dímero cuya función en la célula es la de mediar el transporte de vesículas y algunos organelos a lo largo de los microtúbulos. Dicho

²Reacción química la cual libera energía.

dímero, como se puede apreciar en la figura A.5 consta de tres secciones. La sección superior se denomina cabeza y posee dos, la sección media se llama tallo, y la inferior cola de cual nuevamente posee dos. Los dominios cabeza son los que interactúan directamente con los microtúbulos y el ATP, mientras que el dominio cola se encarga de interactuar con las vesículas a transportar.

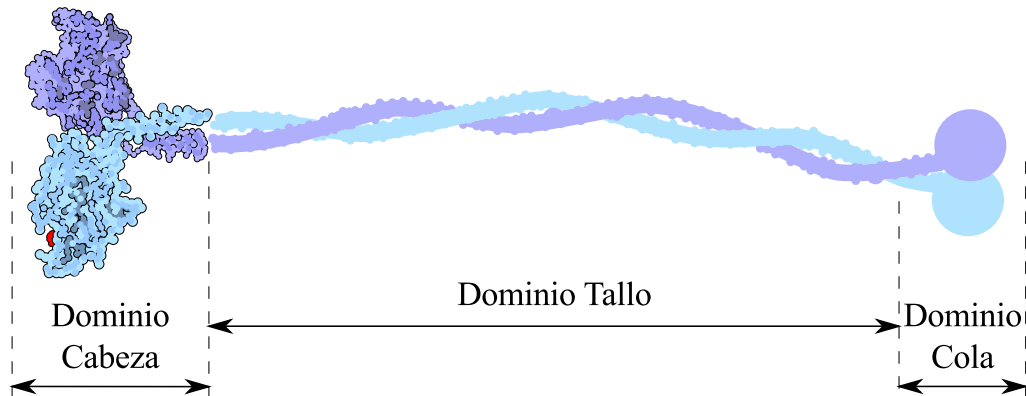


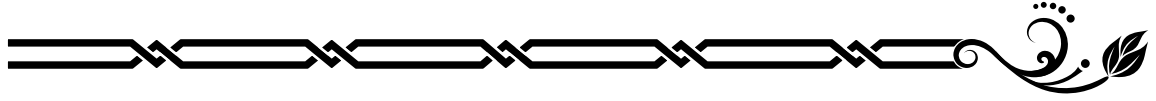
Figura A.5: Estructura de la cinesina con ATP(rojo).

La forma en que la cinesina transporta sus carga por los microtúbulos ha sido descrita como una caminata *sobre el microtúbulo*. Este supuesto caminar es originado por reacciones bioquímicas entre la cinesina, el microtúbulo y moléculas de ATP.

Dado que la cinesina es una ATPasa, la energía liberada por la hidrólisis del ATP es la que permite que los dominios cabeza de esta se muevan y unan a ciertos sitios en el microtúbulo, permitiendo que ésta vaya avanzando sobre el microtúbulo simulando así un caminar bípedo. Durante la hidrólisis del ATP se ha notado que aun para el transporte de cargas considerables el consumo de ATP es de un ATP por cada paso de la cinesina el cual es de 8nm [70], y cada cinesina se mantiene activa a lo más unos cientos de nanómetros 400 ~ 800 nm lo cual promedia una procesividad máxima de unos 100 pasos para las cinesinas saludables en condiciones estándar de concentración de ATP [67]. El movimiento del motor se mantiene siempre y cuando el suministro de ATP (combustible) sea suficiente para completar su trayecto, es decir que la concentración de ATP en la célula debe estar por encima de un cierto umbral y además este solo se activa cuando una señal específica es enviada a la célula, comúnmente una molécula de calcio mensajero.

Apéndice B

Ecuaciones de balance



En este apéndice se mostrara de manera simplificada la deducción de las ecuaciones de balance de masa, momento y energía, cantidades heredadas de la hidrodinámica clásica a partir de las cuales y con la hipótesis de equilibrio local. Obtendremos el equivalente a la ecuación de Gibbs para la termodinámica en la formulación de la TIL.

B.1. Balance de masa y flujo de difusión

Comencemos con el balance de masa del sistema. Supongamos que nuestro sistema se puede dividir en n elementos de volumen. La tasa de cambio de masa del i -ésimo elemento en un volumen V será

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho_i dV = \int_V \frac{\partial \rho_i}{\partial t} dV, \quad (\text{B.1})$$

donde ρ_i es la densidad parcial del i -ésimo elemento de volumen, ρ_i es una función de la posición y del tiempo, $\rho_i = \rho_i(\vec{r}, t)$. Además la densidad parcial cumple

$$\rho = \sum_{i=1}^b \rho_i. \quad (\text{B.2})$$

En la ecuación (B.1), el cambio temporal de la densidad en un volumen debé ser igual al flujo de materia a través de la frontera del volumen [47], es decir

$$\int_V \frac{\partial \rho_i}{\partial t} dV = - \int_{\Omega} \rho_i \vec{v}_i \cdot d\vec{a}, \quad (\text{B.3})$$

donde $\vec{v}_i(\vec{r}, t)$ es la velocidad del i -ésimo elemento de volumen. Mediante la aplicación del teorema de Gauss en (B.3) obtenemos la ecuación de balance para la especie i -ésima

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_i \vec{v}_i). \quad (\text{B.4})$$

Sumando la ecuación (eq-cont-i) sobre los b elementos del sistema obtenemos

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \vec{v}), \quad (\text{B.5})$$

donde $\vec{v}(\vec{r}, t)$ es la llamada velocidad del centro de masa o baricéntrica definida como

$$\vec{v} = \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i \vec{v}_i}{\rho}. \quad (\text{B.6})$$

La ecuación (B.5) es conocida como ecuación de continuidad [47], y mediante la expansión del término de $\nabla \cdot (\rho \vec{v})$ se puede reescribir, es decir

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = \vec{v} \cdot \nabla(\rho) + \rho \nabla \cdot \vec{v},$$

con lo que (B.5) se convierte en

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla(\rho) = -\rho \nabla \cdot \vec{v}.$$

Si utilizamos la derivada material obtenemos finalmente

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \nabla \cdot \vec{v}. \quad (\text{B.7})$$

Respecto al movimiento baricéntrico del sistema se puede definir una cantidad relevante en el transporte de masa, el flujo de difusión de la sustancia i -ésima como

$$\vec{J}_i = \rho_i(\vec{v}_i - \vec{v}), \quad (\text{B.8})$$

que satisface la relación

$$\sum_{i=1}^n \vec{J}_i = \sum_{i=1}^n \rho_i(\vec{v}_i - \vec{v}) = 0, \quad (\text{B.9})$$

la ecuación anterior indica que no todas las corrientes de difusión son independientes entre sí.

Cuando tenemos producción de masa de alguna de las componentes (especie química) debido a r reacciones químicas en el sistema, deberemos agregar a la ecuación de balance un término debido a estas reacciones

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_i \vec{v}_i) + \sum_{j=1}^r \nu_{ij} J_j^{chem}, \quad (\text{B.10})$$

con ν_{ij} el coeficiente estequiométrico de la i -ésima componente en la j -ésima reacción y J_j^{chem} es el flujo o velocidad de la reacción [40, 51, 42].

B.2. Balance de momento

Al igual que en la sección anterior partiremos suponiendo que tenemos b elementos de volumen en nuestro sistema. Nos interesa establecer conocer la relación entre la aceleración de los elementos y las fuerzas que actúan sobre cada uno de ellos. Podemos fácilmente diferenciar dos tipos de fuerzas que actúan en nuestro sistema, las fuerzas de cuerpo, tal como la gravedad, y las fuerzas de superficie como los esfuerzos viscosos [71]. De forma general el balance de momento seguirá el esquema

Cambio de ímpetu = Fuerza de superficie + Fuerza de cuerpo.

De manera formal el balance de momento está dado por

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbb{P} + \sum_{i=1}^b \rho_i \vec{F}_i, \quad (\text{B.11})$$

donde \mathbb{P} es el tensor de esfuerzos y \vec{F}_i es la fuerza ejercida por un campo sobre el i -ésimo componente del sistema [71]. Desde un punto de vista microscópico, el término \mathbb{P} es el resultado de las fuerzas de interacción de corto alcance entre las partículas que conforman al sistema, mientras que \vec{F}_i es debida a las fuerzas externas y contribuciones posibles de interacciones de largo alcance, es decir, es resultado de los distintos potenciales a los que este sujeto el sistema, gravitacional, confinamiento en un volumen, etcétera [39].

Suponiendo que el sistema se encuentra inmerso en un campo conservativo, tendremos que las fuerzas \vec{F}_i serán debidas a la acción de un potencial conservativo, es decir

$$\vec{F}_i = -\nabla \Psi_i.$$

Usando la siguiente relación

$$\rho \frac{D\vec{f}}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{f}) + \nabla \cdot (\rho \vec{f} \vec{v}), \quad (\text{B.12})$$

válida para todo vector [72] y el hecho de que las fuerzas son conservativas, podemos reescribir (B.11) como [50]

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbb{P} + \rho \vec{v} \vec{v}) - \sum_{i=1}^b \rho_i \nabla \Psi_i. \quad (\text{B.13})$$

B.3. Balance de energía

Aquí expondremos el balance de energía mecánica (cinética+potencial), así como el balance de energía interna. La importancia de obtener una expresión para el balance de energía mecánica radica en que nos permitirá obtener a partir de ella el balance de energía interna, la cual realmente es importante en el desarrollo de la TIL. A partir de las dos secciones anteriores resulta natural comenzar con el balance de la energía cinética. Multiplicando por \vec{v} la ecuación (B.11) y usando la identidad (B.12) se obtiene el balance de energía cinética

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \right) = -\nabla \cdot \left[\frac{1}{2} \rho v^2 \vec{v} + \mathbb{P} \cdot \vec{v} \right] + \mathbb{P} : \nabla \vec{v} + \sum_{i=1}^b \rho_i \vec{F}_i \cdot \vec{v}. \quad (\text{B.14})$$

Para hallar el balance de energía potencial no solo basta con tener en cuenta el balance de momento (B.11), sino que hay que considerar la conservación de energía potencial en una reacción química $\sum_{i=1}^r \Psi_i \nu_{ij} = 0$ [73], obtenemos la siguiente expresión para el balance de energía potencial

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \Psi) = -\nabla \cdot \left[\rho \Psi \vec{v} + \sum_{i=1}^r \Psi_i \vec{J}_i \right] - \sum_{i=1}^b \rho_i \vec{F}_i \cdot \vec{v} - \sum_{i=1}^b \vec{J}_i \cdot \vec{F}_i. \quad (\text{B.15})$$

Sumando (B.11) y (B.15) inmediatamente encontramos la expresión de balance de la energía mecánica¹

$$\varepsilon = \frac{1}{2} v^2 + \Psi, \quad (\text{B.16})$$

¹Al solo sumar E_K y E_P , encontramos que la ecuación de balance de energía mecánica tiene términos fuente, lo que haría pensar que no se conserva la energía, pero esto pasa por no tomar en cuenta el balance de energía interna.

mas cabe recordar que esta no es la energía total del sistema, la cual debe incluir la energía interna

$$\mathbf{e} = \frac{1}{2}v^2 + \Psi + u, \quad (\text{B.17})$$

donde “u” es la energía interna por unidad de masa o energía interna específica. Suponiendo ahora que \mathbf{e} satisface una ecuación de continuidad y realizando el álgebra correspondiente tenemos que el balance de energía interna esta dado por

$$\rho \frac{D}{Dt}(u) = -\nabla \cdot \vec{J}_q - p\nabla \cdot \vec{v} - \mathbf{\Pi} : \vec{v} + \sum_{i=1}^b \vec{J}_i \cdot \vec{F}_i. \quad (\text{B.18})$$

Apéndice C

Técnicas básicas de cinética química



Profundicemos un poco más en el uso de la ecuación (4.33), su significado, resolución y aplicaciones. Como se dijo anteriormente la ecuación (4.33) nos da una relación para la velocidad de la reacción w_j en términos de las concentraciones molares de las especies químicas. También será de gran conveniencia expresar la ecuación (4.33) en términos de las concentraciones de las especies químicas y no solo de las fracciones molares de éstas como se había hecho anteriormente, es decir darle dimensiones a la ecuación de velocidad de la reacción. Así la ecuación de velocidad toma el aspecto

$$w_j = -\frac{1}{\nu_{ij}} \frac{d[N_i]}{dt} = k_j \prod_i^r [N_i]^{\nu_{ij}} - k_{-j} \prod_i^{r'} [N_i]^{\nu'_{ij}}, \quad (\text{C.1})$$

donde los $[N_i]$ denotan unidades de concentración para cada especie, por ejemplo moles por unidad de volumen, mol dm^{-3} . Esta definición, junto con la de w_j hacen que w_j tenga unidades de $[\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}]$, este uso de unidades aplica sobre las constante de ritmo k_i , aunque en su caso las unidades explícitas dependerán del tipo de reacción que se tenga, esto se conoce como orden de reacción.

Antes de considerar los distintos ordenes de reacción, debemos hacer una distinción entre dos tipos principales de reacciones. Las reacciones *elementales*, son aquellas que se llevan a cabo en un solo paso y sin la presencia de intermediarios y las reacciones *no-elementales*, en las cuales existen intermediarios aunque estos no aparecen en la reacción total balanceada. A continuación se esquematizan estas ideas.

Reacción *elemental*Reacción *no-elemental***El orden de reacción**

Permite conocer la dependencia de la velocidad de la reacción con las concentraciones de los reactivos. La ecuación (4.33) proporciona esta información de manera explícita, pero solo para reacciones elementales. A continuación desarrollaremos la cinética de reacciones elementales así como sus implicaciones.

Comencemos con la reacción más simple posible, una reacción elemental *unimolecular*



Este caso la ecuación de velocidad de la reacción en función de la concentración del reactivo A será sencillamente $w = k[A]$. Aquí, para que ambos lados de la ecuación tengan las mismas unidades k debe tener unidades de $[\text{s}^{-1}]$. De modo que la reacción (C.2) es de primer orden y la constante k es una constante de velocidad de primer orden.

Además de (C.2) podemos plantear directamente una ecuación diferencial para hallar la concentración de A en función del tiempo dada por

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A], \quad (\text{C.3})$$

cuya solución es una función exponencial decreciente $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$. Esté es el comportamiento típico de una cinética de primer orden y dado que esta rama de la

fisico-química es en gran parte experimental, siempre que se observe un comportamiento de este tipo en una reacción se puede suponer de primera instancia que sigue una cinética de primer orden, a no ser que halla evidencia experimental que indique otro orden de reacción.

El siguiente caso posible de reacción según su complejidad es tener una reacción *dimolécular*, en tal caso tenemos en realidad dos posibilidades



En el primero de los casos posibles la ecuación de velocidad será $w = k[A]^2$, y para el segundo caso $w' = k'[A][B]$, en ambos la constante de velocidad debe tener unidades de $[\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}]$.

Analicemos primero la ecuación diferencial que plantea el primer caso, para el cual

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2, \quad (\text{C.5})$$

esta ecuación tiene por solución $[A]_t = 1/(2kt + [A]_o^{-1})$, que describe un comportamiento hiperbólico de la concentración de A como función del tiempo. El siguiente caso plantea la siguiente ecuación diferencial

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'[A][B], \quad (\text{C.6})$$

aquí tenemos una sola ecuación diferencial y dos incógnitas, por lo que se requiere conocer otra ecuación para resolver el problema. Está ecuación ya la conocemos y hemos utilizado, es la relación que existe entre el grado de avance de la reacción y la concentración de las especies involucradas en la reacción, ecuación (4.22). Dicha ecuación permite plantear una relación según la estequiometría de la reacción entre las concentraciones de A y B .

Si consideramos que inicialmente cada especie química involucrada tiene una concentración inicial $[N]_o$ podemos establecer la siguiente tabla

Donde x no es más que el grado de avance expresado en unidades de concentración $[\text{mol dm}^{-3}]$, así la ecuación diferencial se convierte en

$$\frac{dx}{dt} = k'([A]_o - x)([B]_o - x), \quad (\text{C.7})$$

	Concentración de reactivos	
Tiempo	[A]	[B]
$t = 0$	$[A]_o$	$[B]_o$
$t = \tau$	$[A]_o - x$	$[B]_o - x$

Tabla C.1: Razón estequiométrica de las especies químicas a un tiempo dado según el grado de avance de la reacción.

la cual es resoluble mediante métodos de integración de fracciones parciales, teniendo por solución

$$\ln \left\{ \frac{[A]_o([B]_o - x)}{[B]_o([A]_o - x)} \right\} = ([B]_o - [A]_o)k't, \quad (\text{C.8})$$

Otro caso importante es el de las reacciones *trimoleculares*, de las que hay tres casos



Este tipo de reacciones son ya en sí mismas muy poco probables y no hay evidencia experimental de que haya reacciones elementales con molecularidad superior a tres. Aunque esto no implica que en una reacción *no elemental* su orden de reacción este limitado a tres, de hecho; en este tipo de reacciones se pueden tener no solo ordenes superiores a tres sino también órdenes fraccionarios.

En este caso el primer tipo de reacción trimolecular nos plantea la siguiente ecuación

$$-\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^3, \quad (\text{C.10})$$

el segundo caso

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k'[A]^2[B], \quad (\text{C.11})$$

y el tercer caso

$$-\frac{d[A]}{dt} = k''[A][B][C], \quad (\text{C.12})$$

en los tres la constante de velocidad debe tener unidades de $[\text{mol}^{-2} \text{dm}^6 \text{s}^{-1}]$. Para ejemplificar el comportamiento de estas reacciones bastará con resolver el primer

caso, el cual tiene por solución $[A]_t = 1/\sqrt{6kt + [A]_o^{-2}}$, notemos que tanto la ecuación (C.9-a) como (C.4-a) tienen la forma general $d[A]/[A]^q = -\nu k dt$, el cual tiene como solución

$$[A]_t = \{[A]_o^{1-q} + (q-1)\nu kt\}^{1/1-q}. \quad (\text{C.13})$$

Se puede ver que para valores de $q = 0$ se tiene como resultado una expresión del tipo

$$([A]_o - x) = -kt, \quad (\text{C.14})$$

está es una reacción de orden cero, y su constante de velocidad deberá tener unidades de $[\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}]$. El manejo de las reacciones anteriores es suficiente para desarrollar la cinética de reacciones no-elementales que es más compleja, pero primero comparemos sus comportamientos generales comenzando con sus distintas constantes de velocidad.

Orden de reacción	Unidades de la constante de velocidad
orden cero	$\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$
primer orden	s^{-1}
segundo orden	$\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$
tercer orden	$\text{mol}^{-2} \text{dm}^6 \text{s}^{-1}$

Tabla C.2: Dependencia con el orden de reacción de las unidades de la constante de velocidad.

Mecanismos de reacciones

Un mecanismo es la secuencia de pasos elementales en la transformación de reactivos a productos. Es una descripción molecular de cómo los reactivos se convierten en productos durante la reacción.

Todo mecanismo involucra la presencia de un intermediario el cual se forma en un paso y se consume en otro. Como ejemplo tomemos una reacción de 2 pasos con un solo intermediario



este tipo de reacciones se conoce como *consecutivas*. Veamos que pasa con la cinética del reactivo A siguiendo el mecanismo antes mencionado y comparemos con la

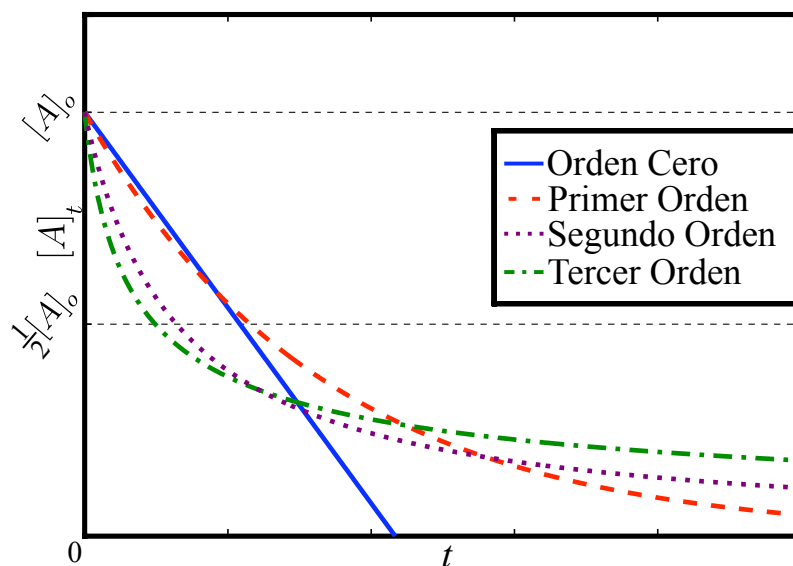


Figura C.1: Comportamiento gráfico $[A]_t$, para distintos órdenes de reacción. En todos los casos los valores de k y de $[A]_o$ son los mismos.

cinética de la reacción total balanceada $A \xrightarrow{k} B$, en el supuesto que se diera un solo paso elemental. En el caso del mecanismo la ecuación de velocidad para A es

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A],$$

mientras que en el segundo caso la ecuación de velocidad es (C.3), ambas tienen por solución una exponencial decreciente. De primer instancia uno deduciría que la reacción (C.15) es simplemente una reacción unimolecular elemental, pero ahora veamos que ocurre con la cinética del intermediario I y el producto B

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I] \text{ y } \frac{d[B]}{dt} = k_2[I], \quad (\text{C.16})$$

la ecuación para $[I]$ tiene por solución

$$[I]_t = [A]_o \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \quad (\text{C.17})$$

este resultado se sustituye en la ecuación planteada para $[B]$ y se obtiene el resultado

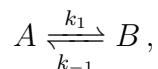
$$[B]_t = [A]_o \left[1 + \frac{1}{k_2 - k_1} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) \right]. \quad (\text{C.18})$$

En el caso de la reacción unimolecular elemental el resultado sería

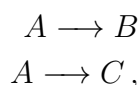
$$[B]_t = [A]_o (1 - ke^{-kt}) . \quad (\text{C.19})$$

Vemos entonces que el comportamiento ha cambiado. Debido a la presencia de un solo intermediario. También que para realizar un correcto estudio cinético de una reacción no basta con conocer el comportamiento alguna de las especies involucradas en la reacción si no, por el contrario, en ocasiones para diferenciar entre una reacción elemental y una no-elemental y poder proponer un mecanismo en caso de ser necesario hay que conocer el comportamiento de todas las especies químicas involucradas. Las implicaciones de un mecanismo van aún más lejos de lo que se ha mostrado arriba, ya que estos inclusive cambian el orden cinético de las reacciones y en tales casos *no hay una correlación entre el coeficiente estequiométrico y el orden de reacción*. Todo esto hace que la proposición de mecanismos a partir de una reacción neta balanceada sea un asunto no trivial¹.

La gama de reacciones no-elementales es muy amplia y entre ellas encontramos las reacciones en equilibrio o reversibles



las reacciones en paralelo



reacciones en cadena y reacciones catalíticas. Estas últimas son en verdad interesantes y como se menciona en el capítulo introductorio, la reacciones catalíticas mediadas por enzimas serán una herramienta poderosa para la modelación de nuestro problema. A continuación explicaremos algunos métodos usados para analizar la cinética de este tipo de reacciones catalíticas cuyos mecanismos, en gran parte de las ocasiones, son realmente complicados.

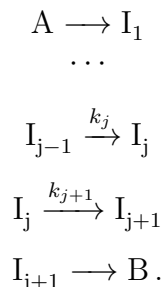
El estado estacionario

Se dice que un sistema cualquiera es estacionario si esté no cambia en el tiempo, es decir su derivada temporal es nula, pero hay un fluide masa o energía que lo atraviesa. En el caso de la cinética química, dicho estado surge cuando en un mecanismo de reacciones la concentración de alguno de los intermediarios involucrados

¹A veces, aparte de experimentos hay que tener mucha intuición y pericia para proponer un mecanismo.

en la reacción se mantiene constante durante el tiempo que dura dicha reacción en completarse.

Supongamos que tenemos un mecanismo como el mostrado a continuación con $(j+1)$ intermediarios y que el intermediario I_j se encuentre en un estado estacionario o muy cercano a este



El intermediario I_j participa en dos reacciones y su ecuación de velocidad es

$$\frac{d[I_j]}{dt} = k_j[I_j] - k_{j+1}[I_j],$$

usando la suposición de estado estacionario tenemos

$$\frac{d[I_j]}{dt} = k_j[I_j] - k_{j+1}[I_j] \approx 0,$$

tomando la igualdad a cero obtenemos una ecuación algebraica para $[I_j]$ en vez de una ecuación diferencial, esto nos facilitará la resolución de las demás ecuaciones de velocidad que plantea el mecanismo en las que pueda estar involucrada la concentración de I_j .

Esta aproximación sucede debido a que el intermediario es extremadamente reactivo y por eso su concentración nunca se incrementará a concentraciones significativas durante el curso de la reacción, es decir la velocidad total de producción del intermediario está balanceada con la velocidad de su consumo. En la figura C.2 se muestra gráficamente esta idea.

Aproximación al equilibrio

Esta aproximación se da cuando una reacción esta en equilibrio o muy cerca del estado de equilibrio, en tal caso, como se mencionó al inicio de la sección, la afinidad de la reacción es cero, y la relación entre las concentraciones de las especies involucradas en la reacción están determinadas por la constante de equilibrio de la

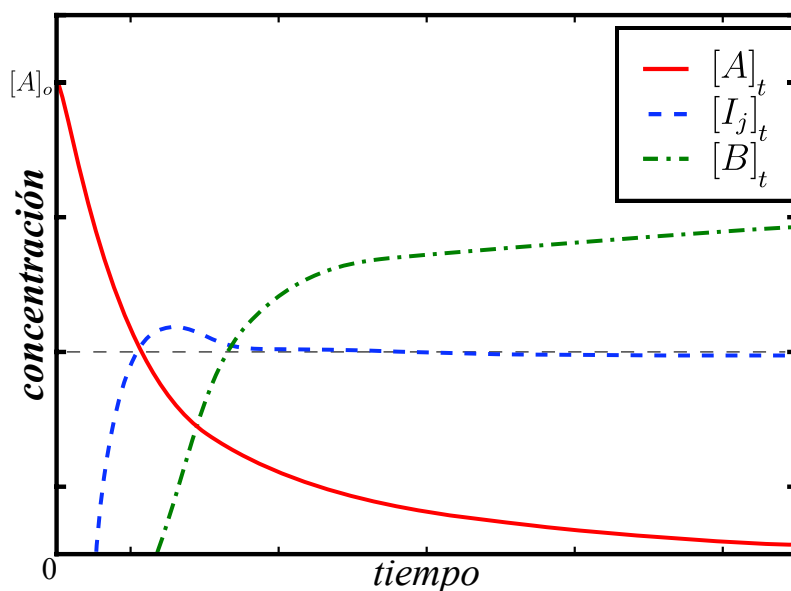
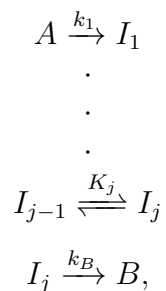


Figura C.2: Concentraciones de las especies A , B e I_j como función del tiempo, donde la concentración de I_j en el tiempo alcanza un estado estacionario.

reacción (4.31). Así para un mecanismo del tipo



suponiendo que el paso entre I_{j-1} e I_j está en equilibrio estacionario, se puede expresar $[I_j]$ como función de $[I_{j-1}]$ como $[I_j] = K_j[I_{j-1}]$, y esta expresión puede ser usada en cualquier otra ecuación de velocidad en la que aparezca el término $[I_j]$ como la ecuación de velocidad para B que sería

$$\frac{d[B]}{dt} = k_B[I_j] = k_B K_j [I_{j-1}].$$

Este hecho es de gran ayuda a la hora de analizar las reacciones enzimáticas, ya que permite simplificar la descripción y reducir el número de ecuaciones diferenciales a

resolver.

C.1. Catálisis, enzimas e inhibidores

Con las técnicas previamente descritas podemos estudiar el problema particular de reacciones catalíticas mediadas por enzimas, que como hemos dicho anteriormente, constituyen una poderosa herramienta en la modelación bioquímica de los motores moleculares.

En condiciones naturales ciertas reacciones químicas ocurren en lapsos de tiempo muy prolongados, es decir su velocidad de reacción es baja. Sin embargo existen ciertos agentes químicos llamados catalizadores que aceleran este proceso y que al final de la reacción recuperan su concentración inicial, como si no hubieran participado en la reacción. Está es la definición de un catalizador.

Existen una gran variedad de catalizadores y son muchos los mecanismos de reacción a los que dan lugar. Sin embargo, para nuestro fin solo serán de interés los catalizadores conocidos como enzimas, moléculas biológicas sintetizadas por las mismas células y que sirven para regular los múltiples procesos que se llevan a cabo dentro de los organismos vivos.

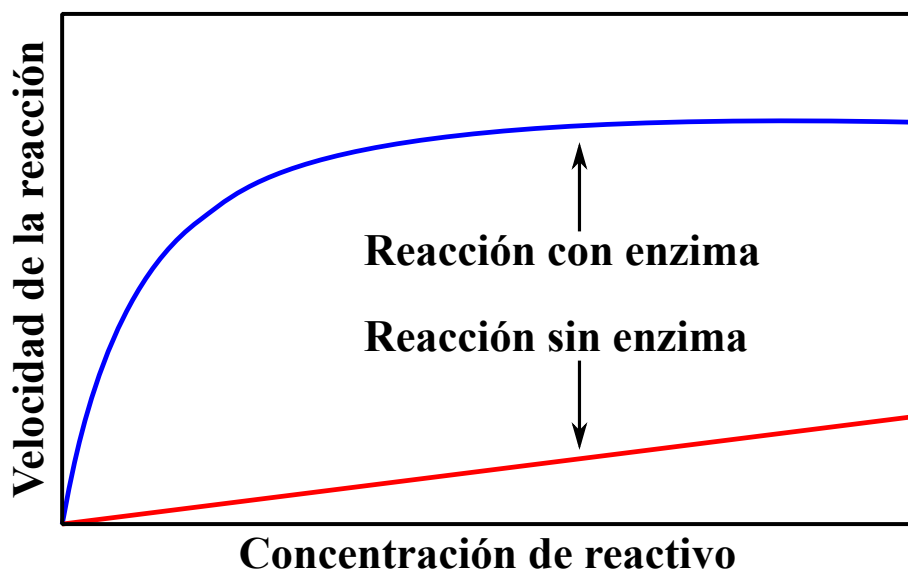


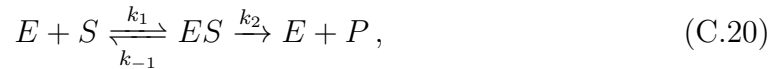
Figura C.3: Comparación entre una reacción catalizada por enzimas y sin catalizador.

Enzimas

Las enzimas son biomoléculas presentes en todos los seres vivos y permiten la transformación de todos los compuestos (sustratos) en productos para el metabolismo de los seres vivos, la replicación de cadenas de ARN y ADN, entre otros. Los sustratos en su mayoría solo son afines a un tipo específico de enzimas, aunque hay enzimas que pueden ser afines a más de un sustrato. La unión de la enzima con su sustrato afín se lleva a cabo en un sitio específico de la enzima llamado *sitio activo* en el cual la transformación del sustrato a producto es llevada a cabo. Si la enzima tiene más de un sustrato puede ser que la enzima posea más de un sitio activo o que ambos sustratos compitan por el mismo sitio activo, se cual sea el caso desde el punto de vista de uno de los sustratos el otro u otros sustratos actúan como inhibidores de la reacción del primero. Los motores moleculares son enzimas que pueden catalizar las reacciones asociadas al movimiento del motor con base en al menos dos sustratos, uno de ATP y otro de ADP. Más adelante mostraremos que el ADP juega el papel de inhibidor del movimiento del motor molecular basado en la reacción con ATP como sustrato.

Ley de Michaelis-Menten

La manera más sencilla de modelar la catálisis enzimática es mediante un mecanismo conocido como mecanismo de Michaelis-Menten (M-M), el cual se muestra a continuación



donde la enzima E actúa como catalizador en el proceso que permite la transformación del sustrato S a producto P , en un paso intermedio del proceso la enzima y el sustrato reaccionan reversiblemente para formar un complejo llamado enzima-sustrato ES . Siguiendo las leyes de la cinética química [51] podemos obtener la ecuación de velocidad para cualquiera de los reactivos y productos de la ecuación (C.20). En nuestro caso nos interesan tanto el complejo ES como el producto P . La ecuaciones de evolución para sus respectivas concentraciones $[ES]$ y $[P]$ son:

$$\frac{d}{dt}[ES] = -k_2[ES] + k_1[E][S] - k_{-1}[ES], \quad (\text{C.21})$$

$$w = \frac{d}{dt}[P] = k_2[ES]. \quad (\text{C.22})$$

Si ahora se considera que la concentración de ES en toda la reacción es casi constante, es decir su variación en el tiempo es aproximadamente cero, entonces podemos usar el

método de aproximación al estado estacionario [51] para encontrar la concentración de ES en términos de la $[E]$, $[S]$ y la constante de equilibrio químico

$$\frac{d}{dt}[ES] \approx 0 = -k_2[ES] + k_1[E][S] - k_{-1}[ES] \implies$$

$$(k_2 + k_{-1})[ES] = k_1[E][S].$$

En este paso se podría despejar ya el valor de $[ES]$, sin embargo es conveniente introducir un término nuevo antes. En cada instante de tiempo la concentración total de enzima es la cantidad $[E] + [ES]$ llamémosla, $[E]_o$. De aquí tenemos que

$$[E] = [E]_o - [ES]$$

y con esto obtenemos finalmente la concentración de ES como

$$(k_2 + k_{-1})[ES] = k_1([E]_o - [ES])[S]$$

$$[ES] = \frac{k_1[E]_o[S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]}$$

$$[ES] = \frac{[E]_o[S]}{(k_{-1} + k_2)/k_1 + [S]}$$

Si definimos ahora los parámetros conocidos como parámetros de M-M:

$$K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1, \quad (\text{C.23})$$

$$v_{max} = k_2[E]_o, \quad (\text{C.24})$$

con estos 2 parámetros la ecuación (C.22) queda expresada finalmente del siguiente modo

$$w = \frac{d}{dt}[P] = v_{max} \frac{[S]}{K_M + [S]}. \quad (\text{C.25})$$

Esta ecuación tiene una forma hiperbólica al graficar $[S]$ v.s. w , sin embargo en esta forma la interpretación de los parámetros K_M y v_{max} es en ocasiones difícil de apreciar. Existe una representación análoga de la ecuación (C.25) conocida como representación de *Lineweaver-Burk* (L-B), la cual consiste en tomar el recíproco de (C.25), de modo que la nueva ecuación queda como

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{v_{max}} \frac{K_M}{[S]} + \frac{1}{v_{max}}, \quad (\text{C.26})$$

que es lineal al graficar $\frac{1}{w}$ v.s $\frac{1}{[S]}$ y el parámetro v_{max} se convierte en la ordenada al origen de la recta con pendiente K_M/v_{max} . Usando directamente con la ecuación (C.25) el papel que juegan estos parámetros es diferente, siendo v_{max} la asíntota de la hipérbola descrita por (C.25) y K_M el valor de $[S]$ cuando $w = v_{max}/2$. En la figura C.4 se muestran el comportamiento típico y la identificación de v_{max} y K_M en ambas representaciones.

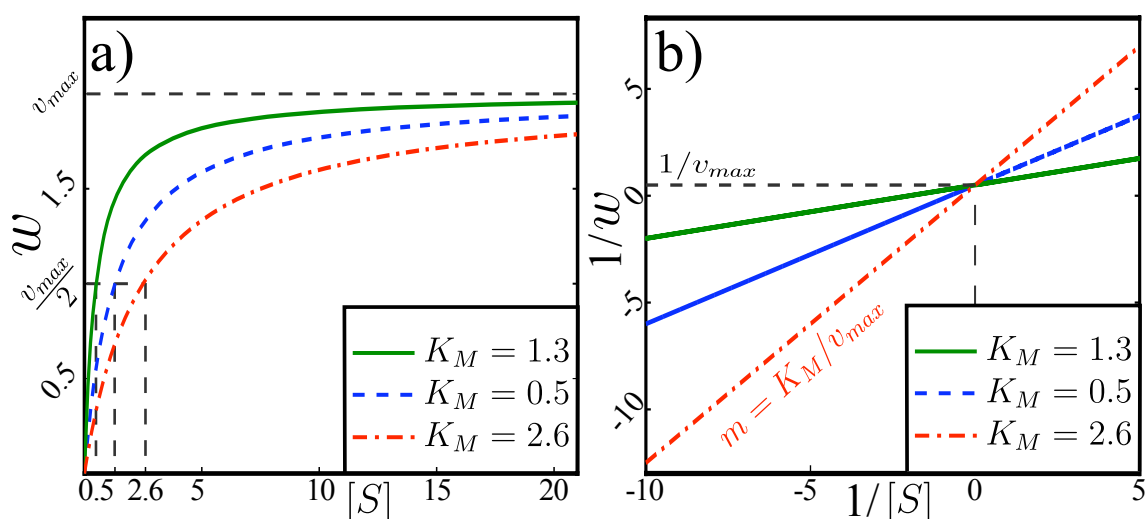


Figura C.4: (a) Representación $[S]$ v.s. w de una cinética M-M *ideal* (b) representación de Lineweaver-Burk de los mismos datos. En ambos casos se modificó el valor de K_M y se usó el mismo valor de v_{max} .

Inhibición competitiva

Ocurre cuando el sustrato S y el inhibidor I compiten por el mismo sitio activo. En este caso la estructura química del inhibidor es análoga a la del sustrato. El inhibidor competitivo reacciona reversiblemente con la enzima para formar un complejo enzima-inhibidor EI , análogo al complejo enzima sustrato. Como se ve en la figura C.5 el sitio activo es aquel donde se lleva a cabo el acoplamiento de la enzima con el sustrato o el inhibidor. El mecanismo propuesto en este caso es uno de tipo M-M solo que ahora existe una reacción reversible en paralelo de la enzima con el

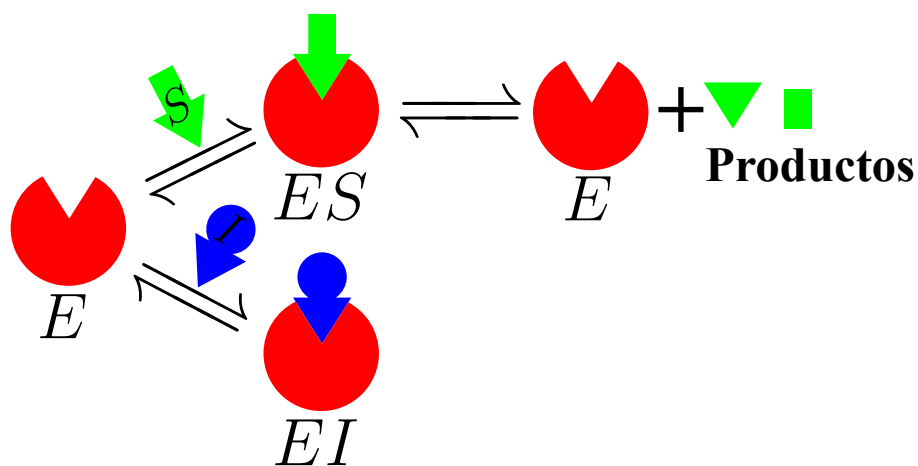
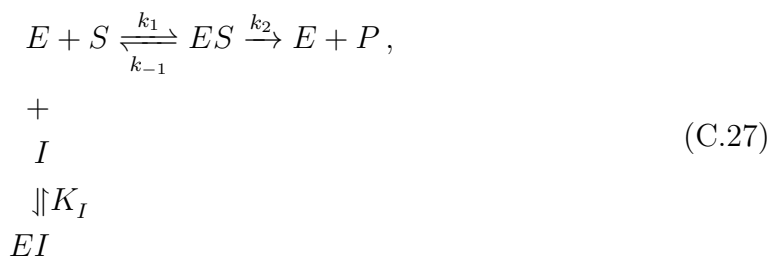


Figura C.5: Esquema de un mecanismo con inhibición competitiva.

inhibidor



donde K_I es la constante de equilibrio asociada a la reacción de la enzima con el inhibidor definida como

$$K_I = \frac{[E][I]}{[EI]}.
 \tag{C.28}$$

De manera similar a como se hizo para el mecanismo de M-M se pueden escribir las ecuaciones de velocidad de las especies involucradas. En cuanto al efecto que causa el inhibidor, al ser de tipo reversible este no experimenta reacciones químicas al unirse con la enzima y tras disociarse de la enzima esta recupera su actividad con el sustrato. Tal disociación ocurre por aumentos en la concentración del sustrato o disminución del inhibidor. De ahí que su efecto en la cinética pueda ser estudiado usando la aproximación al equilibrio para $[EI]$ y teniendo en cuenta que ahora la concentración total enzima $[E]_o$ debe incluir el término de $[EI]$, es decir $[E]_o = [E] + [ES] + [EI]$.

Se obtiene una expresión para la velocidad muy semejante a la de M-M

$$w = \frac{v_{max}[S]}{K_M(1 + [I]/K_I) + [S]} \quad (C.29)$$

El efecto del inhibidor en la representación de Lineweaver-Burk es fácil de apreciar ya que modifica el valor de la pendiente

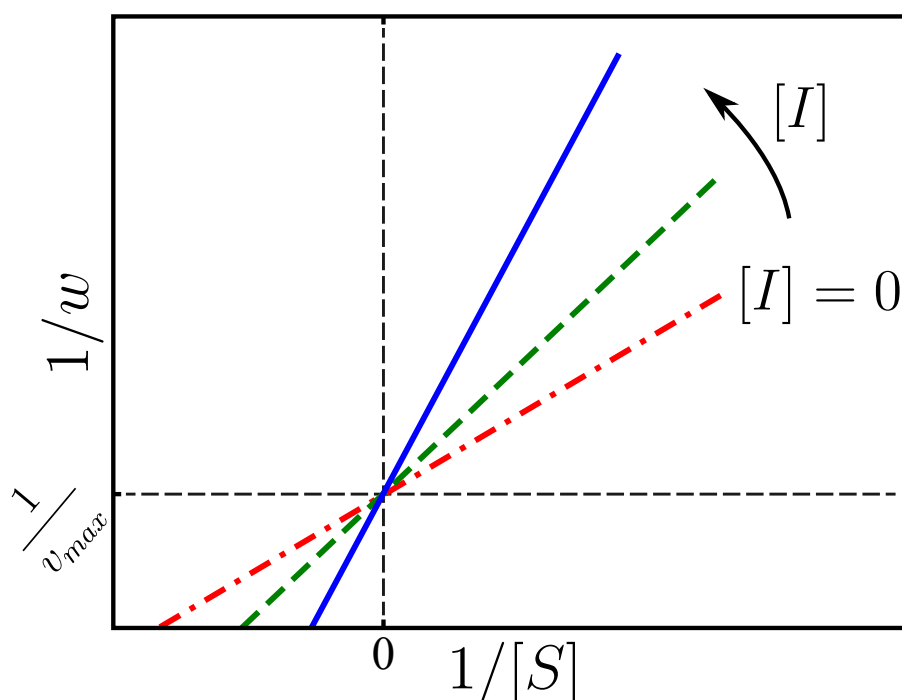


Figura C.6: Representación de Lineweaver-Burk para una inhibición competitiva.

Debido a que la interacción del inhibidor con la enzima es reversible, una disminución en la concentración del inhibidor desplazará el equilibrio hacia la regeneración de la enzima libre. Dado que tanto el inhibidor como el sustrato compiten por el mismo sitio de unión, un aumento en la concentración de sustrato, provee una segunda manera de revertir la inhibición competitiva. Mientras mayor sea la concentración de sustrato mayor será la cantidad de complejo ES y por ende la formación del producto. La inhibición competitiva tendrá la misma v_{max} y diferente K_M .

Inhibición no-competitiva

En este caso el inhibidor no compite por el sitio activo del sustrato, ya que la enzima posee un sitio activo para el sustrato y otro para el inhibidor lo que permite que las dos tanto el sustrato como el inhibidor se unan a la enzima. A continuación se bosqueja esta idea. En este caso el mecanismo propuesto es el siguiente

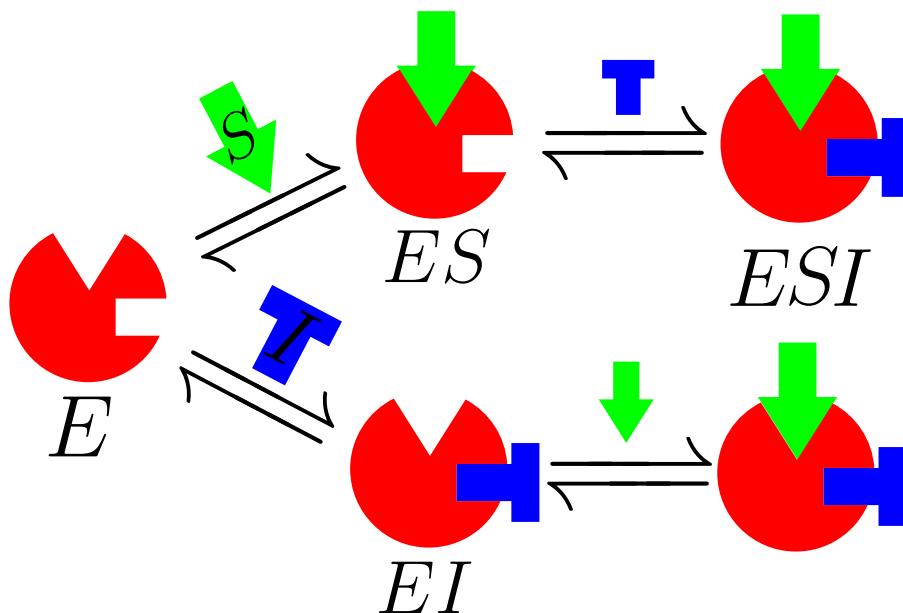
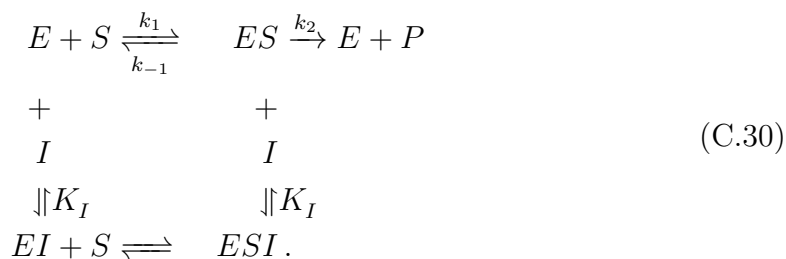


Figura C.7: Esquema de un mecanismo con inhibición no-competitiva.



Aquí, la concentración total de enzima $[E]_o$ es $[E]_o = [E] + [ES] + [EI] + [ESI]$ y como se ve en el mecanismo de arriba, en ambos casos los equilibrios en los que participa I se aproximan con el mismo valor de K_I , es decir

$$K_I = \frac{[E][I]}{[EI]} = \frac{[ES][I]}{[ESI]}. \tag{C.31}$$

Usando la aproximación al equilibrio en ambos caso se obtiene la siguiente ecuación de velocidad

$$w = \frac{v_{max}[S](1 + [I]/K_I)^{-1}}{K_M + [S]}. \quad (C.32)$$

Notemos que la ecuación de velocidad se modifica por el mismo factor que en el caso anterior, solo que ahora multiplica por completo a la expresión de M-M, mientras que en el caso anterior rescala la constante K_M .

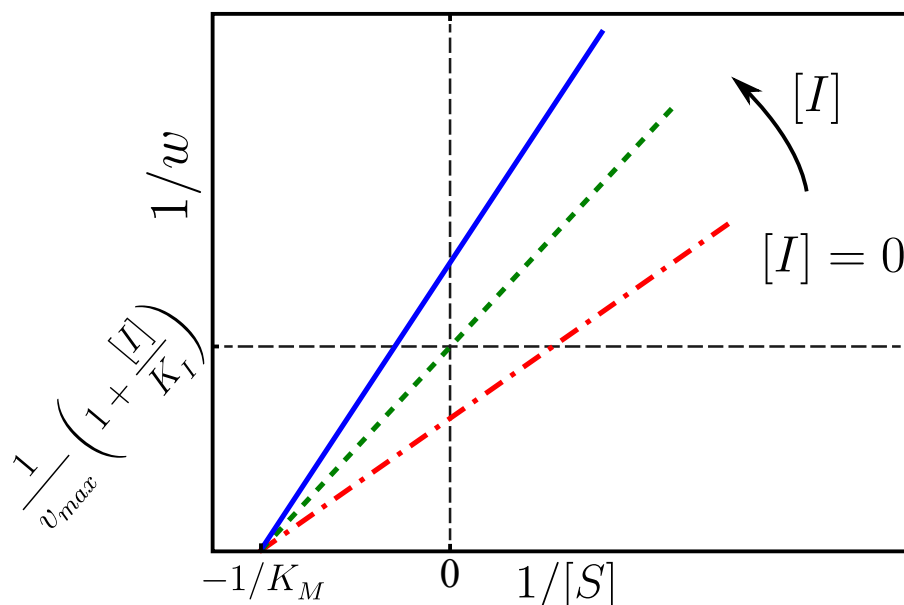


Figura C.8: Representación de Lineweaver-Burk para una inhibición no-competitiva.

Debido a que el sustrato y el inhibidor no compiten por el mismo sitio de unión, un incremento en la concentración de sustrato no puede revertir la unión porque también se incrementaría el número de complejos que contienen inhibidor ESI . Por lo tanto, el efecto de un inhibidor no competitivo es reducir la concentración de complejos ES que pueden dar lugar a producto. Puesto que $v_{max} = k_2[E]_o$ y la concentración de enzima total disminuye debido a la formación de ESI , se espera que un inhibidor no competitivo disminuya a v_{max} .

Inhibición acompetitiva

Un inhibidor acompetitivo no se une a la enzima libre, sino al complejo enzima-sustrato, ES . La unión del sustrato modifica la estructura de la enzima, de tal manera

que la unión del inhibidor es posible, la siguiente figura ilustra el proceso:

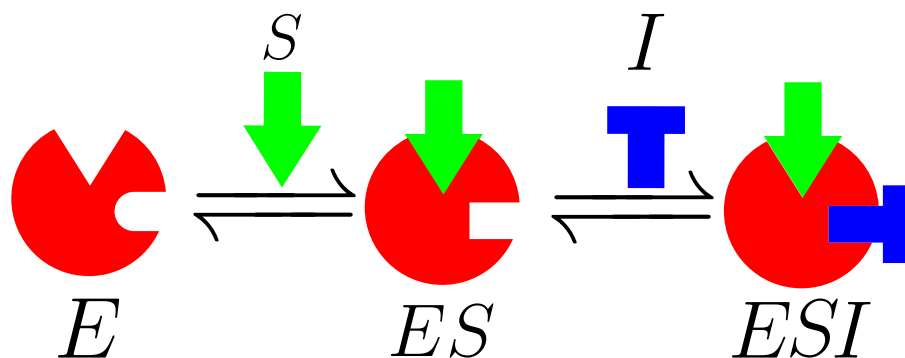
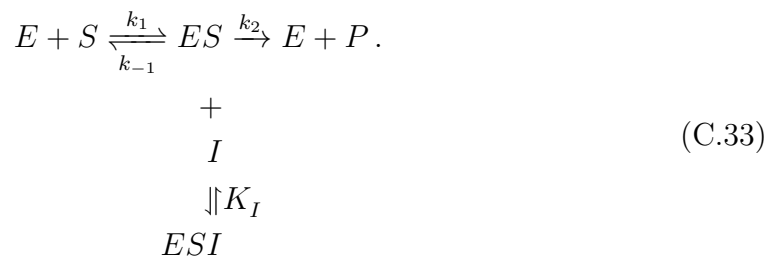


Figura C.9: Esquema de un mecanismo con inhibición acompetitiva.

Así que el mecanismo propuesto es el siguiente



De igual manera que en los casos anteriores, la ecuación cinética queda modificada por el mismo factor solo que ahora aparece tanto en el numerador como en el denominador de la expresión para la velocidad:

$$w = \frac{v_{max}[S](1 + [I]/K_I)^{-1}}{K_M(1 + [I]/K_I) + [S]}. \tag{C.34}$$

En resumen, las tres inhibiciones y sus efectos se pueden sintetizar en la tabla C.3:

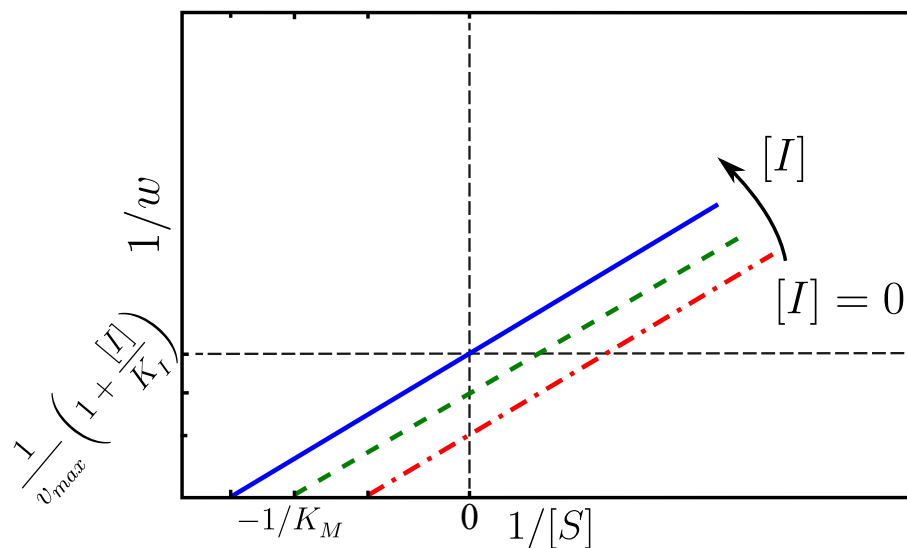


Figura C.10: Representación de Lineweaver-Burk para una inhibición acompetitiva.

Tipo de Inhibición	Efecto en la gráfica de L-B	Efecto cinético
Competitiva	La pendiente incrementa cuando $[I]$ aumenta y la ordenada permanece.	v_{max} no cambia y K_M incrementa con $[I]$.
No-Competitiva	Ambas la pendiente y la ordenada incrementa si $[I]$ aumenta.	v_{max} disminuye con con $[I]$ mientras que K_M permanece.
Acompetitiva	La pendiente se mantiene y la ordenada aumenta con $[I]$.	v_{max} y K_I ambas disminuyen.

Tabla C.3: Comparación de los distintos efectos inhibidores.

Bibliografía



- [1] Ronald D. Vale. The molecular motor toolbox for intracellular transport. *Cell*, **112**:467–480, 2003.
- [2] Jared López Alamilla and Ivan Santamaría Holek. Reconstructing the free-energy landscape associated to molecular motors processivity. *Journal of biophysical chemistry*, **167**:16–25, 2012.
- [3] Koen Visscher, Mark J. Schnitzer, and Steven M. Block. Force production by single kinesin motors. *Nature Cell Biology*, **2**:718–723, 2000.
- [4] Christopher C. Moser, Christopher C. Page, Ramy S. Farid, and P. Leslie Dutton. Biological electron transfer. *Bioenergetics and Biomembranes*, **27**:263–8274, 1995.
- [5] J. A. Cowan, R. K. Upmacis, D.N. Beratan, J. N. Onuchic, and H. B. Gray. Long-range electron transfer in myoglobin. *Ann N Y Acad Sci.*, **550**:68–84, 1988.
- [6] G. L. Closs and J. R. Miller. Intramolecular long-distance electron transfer in organic molecules. *Science*, **240**:440–447, 1988.
- [7] M. J. Therien et al. Electron transfer in inorganic, organic and biological systems. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**:719–721, 1991.
- [8] C.C. Schenck, W.W. Parson, D. Holten, M.W. Windsor, and A. Sarai. Temperature dependence of electron transfer between bacteriopheophytin and ubiquinone in protonated and deuterated reaction centers of rhodospseudomonas sphaeroides. *Biophysical Journal*, **36**:479–489, 1981.

- [9] R. A. Marcus. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. *The Journal of Chemical Physics*, **24**(5):966–978, 1956.
- [10] R. A. Marcus and N. Sutin. Electron transfers in chemistry and biology. *Biochim. Biophys. Acta*, **811**:265–322, 1985.
- [11] V.G. Levich and R.R. Dogonadze. Theory of non-radiative electron transitions in solution from ion to ion. *Doki. Akad. Nauk SSSR*, **124**:123–136, 1959.
- [12] Joshua Jorter. Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules. *J. Chem. Phys*, **64**:860–868, 1976.
- [13] Roberto Ballardini, Vincenzo Balzani, Alberto Credi, Christopher L. Brown, Richard E. Gillard, Marco Montalti, Douglas Philp, J. Fraser Stoddart, Margherita Venturi, Andrew J. P. White, Brian J. Williams, and David J. Williams. Controlling catenations, properties and relative ring-component movements in catenanes with aromatic fluorine substituents. *J.A.C.S.*, **119**:12503–12513, 1997.
- [14] Lucius S. Fox, Mariusz Kozik, Jay R. Winkle, and Harry B. Gray. Gaussian free-energy dependence of electron-transfer rates in iridium complexes. *Science*, **247**:1069–1071, 1990.
- [15] Michael R. Wasielewski, Mark P. Niemczyk, Walter A. Svec, and E. Bradley Pewitt. Dependence of rate constants for photoinduced charge separation and dark charge recombination on the free energy of reaction in restricted-distance porphyrin-quinone molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**:1080–1082, 1985.
- [16] A. D. Joran, B. A. Leland, P. M. Felker, A. H. Zewail, J. J. Hopfield, and P. B. Dervan. Effect of exothermicity on electron transfer rates in photosynthetic molecular models. *Nature*, **1327**:508–511, 1987.
- [17] Jiang Long, Ju Ping, Meng Xian-Rui, Kuang Xiao-Jun, and Lu Tong-Bu. Constructions of two polycatenanes and one polypseudo-rotaxane by discrete tetrahedral cages and stool-like building units. *Sci. Rep. Macmillan Publishers*, 2012.
- [18] F. Vögtle, O. Safarowsky, C. Heim, A. Affeld, O. Braun, and A. Mohry. Catenanes, rotaxanes and pretzelanes? template synthesis and chirality. *Pure and applied chemistry*, **71**:247–251, 1999.
- [19] Andrey Yerin, Edward S. Wilks, Gerard P. Moss, and Akira Harada. Nomenclature for rotaxanes and pseudorotaxanes. *Pure and Applied Chemistry*, **80**:2041–2068, 2008.

- [20] Edel Wasserman. The preparation of interlocking rings: A catenane. *J.A.C.S.*, **82**:4433–4434, 1960.
- [21] D. A. Leigh and A. Murphy. Molecular tailoring: The made-to-measure properties of rotaxanes. *Chem Ind.*, :178–183, 1999.
- [22] Pall Thordarson, Edward J. A. Bijsterveld, Alan E. Rowan, and Roeland J. M. Nolte. Epoxidation of polybutadiene by a topologically linked catalyst. *Nature*, **424**:915–918, 2003.
- [23] Bartosz Lewandowski, Guillaume De Bo, John W. Ward, Marcus Papmeyer, Sonja Kuschel, María J. Aldegunde, Philipp M. E. Gramlich, Dominik Heckmann, Stephen M. Goldup, Daniel M. D’Souza, Antony E. Fernandes, and David A. Leigh. Sequence-specific peptide synthesis by an artificial small-molecule machine. *Science*, **339**:189, 2013.
- [24] H. L. Frisch and E. Wasserman. Chemical topology. *J.A.C.S.*, **83**:3789–3795, 1961.
- [25] Ian Thomas Harrison and Shuyen Harrison. Synthesis of a stable complex of a macrocycle and a threaded chain. *J.A.C.S.*, **89**:5723–5724, 1967.
- [26] U. Müller K. Rissanen M. Bauer, W.-M. Müller and F. Vögtle. Functionalized photoresponsive catenanes. *Liebigs Ann.*, :649–656, 1995.
- [27] Giuseppe Brancato, Frédéric Coutrot, David A. Leigh, Aden Murphy, Jenny K. Y. Wong, and Francesco Zerbetto. From reactants to products via simple hydrogen-bonding networks: Information transmission in chemical reactions. *P.N.A.S.*, **99**:4967–4971, 2002.
- [28] J.D. Watson and F. H. C. Crick. A structure for deoxyribose nucleic acid. *Nature*, **171**:737–738, 1953.
- [29] Michael S. Deleuze, David A. Leigh, and Francesco Zerbetto. How do benzylic amide [2]catenane rings rotate? *J.A.C.S.*, **121**:2364–2379, 1999.
- [30] Fritz Vögtle, Sven Gestermann, Christopher Kauffmann, Paola Ceroni, Veronica Vicinelli, Luisa De Cola, and Vincenzo Balzani. Poly(propylene amine) dendrimers with peripheral dansyl units: protonation, absorption spectra, photophysical properties, intradendrimer quenching, and sensitization processes. *J.A.C.S.*, **121**:12161–12166, 1999.

- [31] Albert M. Brouwer, Céline Frochot, Francesco G. Gatti, David A. Leigh, Loïc Mottier, Francesco Paolucci, Sergio Roffia, and George W. H. Wurpel. Photoinduction of fast, reversible translational motion in a hydrogen-bonded molecular shuttle. *Science*, 291:2124–2128, 2001.
- [32] Bahaa E. A. Saleh and Malvin Carl Teich. *Fundamentals of Photonics*. Wiley, 2007.
- [33] Max Planck and Morton Masius. *The Theory of Heat Radiation*. P. Blakiston's Son and Co., 1948.
- [34] Eduardo Piña Garza. *Tremodinámica*. Limusa, 1978.
- [35] Subrahmanyan Chandrasekhar. *Radiative Transfer*. Oxford, 1950.
- [36] Gregory H. Wannier. *Statistical Physics*. Dover Press, 1986.
- [37] Max Born and Emil Wolf. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Cambridge, 2002.
- [38] P. Würfel and W. Ruppel. The flow equilibrium of a body in a radiation field. *Journal of Physics C*, 18:2987–3000, 1985.
- [39] Sybren Ruurds de Groot and Peter Mazur. *Non-equilibrium Thermodynamics*. Dover, 1956.
- [40] Ilya Prigogine and Dilip Kondepudi. *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Process*. John Wiley and Sons, 1955.
- [41] Ilya Prigogine and Dilip Kondepudi. *Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures*. John Wiley and Sons, 1998.
- [42] Ira Levine. *Physical Chemistry*. McGraw-Hill, 2000.
- [43] Philip Nelson. *Biological Physics Energy, Information and Life*. W. H. Freeman, 2007.
- [44] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume. *Statistical Physics II Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Springer, 1978.
- [45] Albert Einstein. *Investigations on the theory of Brownian movement*. Dover, 1984.

- [46] H. Risken. *The Fokker-Planck Equation*. Springer, 1989.
- [47] Lev D. Landau and E. M. Lifshitz. *Course of theoretical physics. Vol. 6 Fluid Mechanics*. Pergamon Press, 1980.
- [48] Murray R. Spiegel. *Transformadas de Laplace*. McGraw-Hill, 1967.
- [49] Joseph W. Goodman. *Introduction to Fourier Optics*. McGraw-Hill, 1985.
- [50] Iván Santamaría Holek. *Termodinámica moderna, teoría de no equilibrio con enfoque multidisciplinario*. Trillas, 2013.
- [51] S. R. Logan. *Chemical Kinetics Fundamentals*. Addison Wesley, 2000.
- [52] A. Gilbert and J. E. Baggott. *Essentials of Molecular Photochemistry*. Oxford, 1991.
- [53] D. R. Arnold, N. C. Baird, J. R. Bolton, J. C. D. Brand, P. M. W. Jacobs, P. de Mayo, and W. R. Ware. *Photochemistry: An Introduction*. New York:Academic, 1974.
- [54] R. P. Wayne. *Principles and Applications of Photochemistry*. Oxford University Press, 1988.
- [55] D. Rehm and A. Weller. Kinetics of fluorescence quenching by electron and H atom transfer. *Israel Journal of Chemistry*, 8:259–330, 1970.
- [56] Vincenzo Balzani, Miguel Clemente Len, and Alberto Credi. Autonomous artificial nanomotor powered by sunlight. *PNAS*, **103**:1178–1183, 2006.
- [57] W. B. Sherman and N. C. Seeman. A precisely controlled dna biped walking device. *Nano Letters*, **4**:1203–1207, 2004.
- [58] Richard A.L. Jones. *Soft Machines: nanotechnology and life*. Oxford University Press, 2005.
- [59] NIST Atomic Spectra Database Lines Form. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html, 2013.
- [60] Anouk M. Rijs, Isabelle Compagnon, Alissa Silva, Jeffrey S. Hannam, David A. Leigh, Euan R. Kaye, and Philippe Dugourd. In trap fragmentation and optical characterization of rotaxanes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**:12556–12561, 2010.

- [61] Natalia Haraszkiwicz. *Tesis: Photo- and electro-activation of hydrogen bonded rotaxanes*. Universiteit van Amsterdam, 2004.
- [62] Atsuhisa Miyawaki, Masahiko Miyauchi, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, and Akira Harada. Formation of supramolecular poly[2]rotaxane and supramolecular assembly. *Chemical Communications The Royal Society of Chemistry*, **4**:456–458, 2008.
- [63] Sandanayaka Atula S. D., Watanabe Nobuhiro, Ikeshita Kei Ichiro, Yasuyuki Arak, Kihara Nobuhiro, Furusho Yoshio, Ito Osamu, and Takata Toshikazu. Synthesis and photoinduced electron transfer processes of rotaxanes bearing (60)fullerene and zinc porphyrin: effects of interlocked structure and length of axle with porphyrins. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**:2516–2525, 2005.
- [64] Andersson Mikael, Linke Myriam, Chambron Jean Claude, Davidsson Jan, Valérie Heitz, Hammarström Leif, and Sauvage Jean Pierre. Long-range electron transfer in porphyrin-containing (2)-rotaxanes: tuning the rate by metal cation coordination. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**:4347–4362, 2002.
- [65] Samuel Glasstone, Keith Laidler, and Henry Eyring. *The Theory of Rate Processes*. McGraw Hill, 1941.
- [66] Ivan Santamaría-Holek, Nazul Jared López-Alamilla, and Agustin Pérez-Madri. The photochemical affinity of matter. *Submitted*, 2013.
- [67] Svoboda K., Schmidt C. F., Schampp B. J., and Block S. M. Direct observation of kinesin stepping by optical trapping interferometry. *Nature*, **365**:721–727, 1993.
- [68] Ayako Kohori, Ryohei Chiwata, Mohammad Delawar Hossain, Shou Furuike, Katsuyuki Shiroguchi, Kengo Adachi, Masasuke Yoshida, and Kazuhiko Kinoshita Jr. Torque generation in F1-ATPase devoid of the entire amino-terminal helix of the rotor that fills half of the stator orifice. *Biophysical Journal*, **101**, 2011.
- [69] David L. Nelson and Michael M. Cox. *Lehninger Principles of Biochemistry*. W. H. Freeman, 2004.
- [70] Howard J., Hudspeth A. J., and Vale R. D. Movement of microtubules by single kinesin molecules. *Nature*, **342**:154–158, 1989.

- [71] Lev D. Landau and E. M. Lifshitz. *Course of theoretical physics. Vol. 7 Theory of Elasticity*. Pergamon Press, 1980.
- [72] Iain G. Currie. *Fundamental Mechanics of Fluids*. CRC Press, 2002.
- [73] Leopoldo García-Colín Scherer and Patricia Goldstein Menache. *Física de los Procesos Irreversibles Tomo I*. El Colegio Nacional, 2003.